UNIVERSITY OF ILLINOIS
CHICAGO
801 SO. MORGAN
CHICAGO, IL. 60607

AS
262
A62455
v. 24
1960
PER

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ

Т. XXIV № 1

1960

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Т. XXIV 1960 № 1

ЯНВАРЬ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Чл.-корр. АН СССР **Б. С. Джелепов** (главный редактор),
д-р физ.-мат. наук **П. А. Бажулин** (зам. главного редактора),
канд. физ.-мат. наук **Ю. В. Хольнов** (зам. главного редактора)

Председатель Оргкомитета II Всесоюзной конференции по физике диэлектриков
д-р физ.-мат. наук **Г. И. Сканави**

Материалы II Всесоюзной конференции по физике диэлектриков под общей
редакцией д-ра физ.-мат. наук **Г. И. Сканави**
и канд. физ.-мат. наук **К. В. Филипповой**

Технический редактор *Е. К. Барташевич*

Адрес редакции: Москва, Б-64, Подсосенский пер., 21, Издательство АН СССР

Т-00215 Подписано к печати 12/I-1960 г. Тираж 2925 экз. Зак. 2437
Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. 3,5 Печ. л. 9,59+1 вкл. Уч.-изд. л. 10,5

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Материалы II Всесоюзной конференции по физике диэлектриков

(Москва, 20—27 ноября 1958 г.)

Н 1307 1/75
4.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

ГЕОРГИЙ ИВАНОВИЧ СКАНАВИ

1910—1959

11 ноября 1959 года скоропостижно скончался крупный советский ученый, выдающийся специалист в области физики диэлектриков, профессор, доктор физико-математических наук Георгий Иванович Сканави.

Георгий Иванович окончил в 1931 году Ленинградский политехнический институт и начал свою трудовую деятельность на заводе «Электросила». Работая в заводской лаборатории, он сразу проявил себя не только как способный инженер и прекрасный организатор, но и как талантливый исследователь. После четырех лет работы он имел уже более десяти научных работ. В 1935 году Георгий Иванович перешел на научную работу в Научно-исследовательский институт радиопромышленности, а затем в 1940 году в Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР, где и работал до последних дней. В 1946 году ему была присуждена степень доктора физико-математических наук.

В годы войны Георгий Иванович работал над созданием новых керамических конденсаторных материалов. Эти работы были продолжены и в послевоенные годы. В 1952 году за научно-исследовательские работы по созданию новых керамических материалов и внедрение этих работ в промышленность Георгий Иванович удостоен Сталинской премии.

Деятельность Георгия Ивановича не ограничивалась стенами лаборатории Физического института. В течение ряда лет он руководил производственной лабораторией одного из московских заводов, давал бесчисленные консультации инженерам и научным сотрудникам, работающим в области физики диэлектриков, читал лекции и доклады, организовывал Всесоюзные конференции и принимал участие в Международных конференциях.

С 1954 года Георгий Иванович руководил лабораторией физики диэлектриков Физического института АН СССР. За шесть лет молодая лаборатория стала ведущей лабораторией физики диэлектриков в нашей стране.

Георгий Иванович всегда внимательно относился к воспитанию молодых научных работников. Очень многих он научил любить науку, добросовестно относиться к любой работе при выполнении научных исследований, быть требовательным к себе. Его ученики работают не только в его лаборатории, но и во многих других научно-исследовательских институтах.

Развитие физики диэлектриков в Советском Союзе неразрывно связано с именем Георгия Ивановича Сканави. Он является автором более 70 научных работ и четырех монографий. Его два тома «Физика диэлектриков» — уникальный труд в мировой научной литературе — служит руководством для всех физиков и инженеров, специализирующихся в этой области. Последние работы Георгия Ивановича, посвященные

ГЕОРГИЙ ИВАНОВИЧ СКАНАВИ

созданию диэлектрика нового типа (стронций-висмут-титаната), получили высокую оценку советских и зарубежных ученых.

Георгий Иванович вел большую педагогическую работу, являясь профессором кафедры общей физики физического факультета Московского государственного университета.

Член КПСС с 1944 года Георгий Иванович всегда активно участвовал в общественной и политической жизни. В последнее время он был секретарем партийного комитета Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР.

Георгий Иванович Сканави был высокоодаренным человеком, отличавшимся большой широтой интересов в области науки и культуры. Будучи требовательным и в то же время чутким и отзывчивым руководителем, внимательно следившим за научным ростом своих товарищей по работе, он увлекал их своей кипучей энергией и жизнерадостностью. Безвременная смерть застигла его в расцвете творческих сил, полного планов на будущее. Все, кому довелось сотрудничать с Георгием Ивановичем, сохранят светлую память о нем, как о выдающемся ученом и прекрасном товарище.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

РОБЕРТ Х КОУЛ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКИХ СПИРТАХ, ГАЛЛОИДАЛКИЛАХ И РАСТВОРАХ*

Введение

Исследование строения жидкостей является сложной проблемой; к этой проблеме можно подойти, изучая различные свойства жидкостей, в частности их реакцию на приложенное внешнее электрическое поле. Изучение диэлектрических свойств особенно интересно и показательно в том случае, когда исследуются жидкости или растворы, содержащие полярные молекулы.

Подобно другим макроскопическим свойствам, диэлектрическое поведение есть средний статистический результат многих микропроцессов и поэтому может дать лишь ограниченные сведения о самих микропроцессах. Однако диэлектрические измерения могут дать сведения как о реакции системы в равновесии, так и о процессе установления равновесия после изменения внешних сил, действующих на систему. Измерения диэлектрической проницаемости и потерь особенно ценны, так как они могут быть проведены в значительно более широкой области времен, чем измерения какого-либо другого типа релаксационного эффекта.

Для жидкостей, состоящих из небольших и сравнительно простых молекул, характерно проявление релаксационных эффектов при микроволновых частотах, если эти жидкости находятся при комнатной температуре. Однако несмотря на то, что техника в этой области частот в последние годы широко развилась, экспериментальные результаты остаются все еще очень ограниченными и неполными. В некоторых случаях целесообразно проводить измерения при низких температурах, так как скорость реакции системы в этом случае становится значительно меньше, и релаксационные эффекты появляются при радио- или звуковых частотах, где они могут быть измерены значительно легче и с большой точностью в широком интервале частот.

В последние годы мои коллеги и я использовали этот подход при изучении галоидалкилов и алифатических спиртов в виде чистых жидкостей и растворов. Настоящая статья суммирует некоторые полученные данные и их возможные интерпретации с точки зрения молекулярной структуры и взаимодействий; в статье также обсуждаются нерешенные проблемы и дальнейшее направление исследований.

I. Спирты

Были проведены измерения семи алифатических спиртов [1] при частотах от нескольких герц до 10^6 Hz (в некоторых случаях до 250 MHz) внутри температурного интервала, в котором могли наблюдаться дисперсионные эффекты; эти температуры лежали обычно в области —140°÷50°. Для измерений при частотах ниже 1 MHz использовался мост, двумя плечами которого являлись обмотки трансформатора, а для частот до

---

* Перевод с английского Г. А. Липаевой.

250 MHz — модифицированный мост Шеринга со специальной коаксиальной ячейкой.

Указанные спирты имеют равновесные диэлектрические проницаемости, значительно бо́льшие и возрастающие более быстро при низких температурах, чем можно было ожидать для обычных полярных жидкостей согласно теории Онзагера [4]. Большие величины диэлектрической проницаемости приписываются тому факту, что полярные молекулы соединены водородными связями в линейные цепочки, которые, благодаря корреляции соседей, обладают повышенными дипольными моментами; температурные эффекты могут быть объяснены, если допустить статистическое распределение длин цепочек, которые возрастают при низких температурах [1].

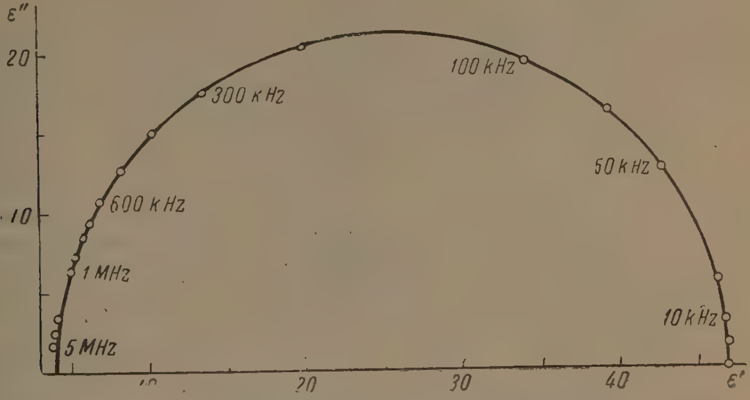


Рис. 1. Комплексная диэлектрическая проницаемость 2-пропанола при —95°

При достаточно высоких частотах дипольные вклады в диэлектрическую проницаемость должны уменьшаться и в конце концов стать равными нулю; при этом остается только упругая поляризация, и величина диэлектрической проницаемости становится равной порядка 2÷3 (соответствующие статические проницаемости имеют значения от 10 до 100).

Было найдено, что большинство обнаруженных релаксационных спадов ε^* описывается уравнением Дебая:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{1 + i\omega\tau_1}, \tag{1}$$

где ε^* — комплексная диэлектрическая проницаемость, ε_0 и ε_1 — предельные низко- и высокочастотные величины, ω — частота в радианах и τ_1 — время релаксации для данной дисперсии. Такое простое поведение, найденное для всех изученных спиртов и при всех температурах, обнаруживается редко и предполагает совершенно определенный механизм молекулярной реориентации. В качестве примера на рис. 1 показана зависимость ε'' от ε', причем геометрическим местом точек является полуокружность, что и требует уравнение (1).

В других отношениях, однако, дисперсия отличается от простейшего поведения. Во-первых, изменение времени релаксации в зависимости от абсолютной температуры не следует простому закону:

$$\ln \tau_1 = A + \frac{\Delta H}{RT}, \tag{2}$$

причем кривая зависимости $\ln \tau_1$ от $1/T$ имеет больший наклон при низких температурах, что показано для одного примера на рис. 2.

Второй отличительной особенностью основной дисперсии в спиртах является тот факт, что высокочастотный предел ε_1 существенно больше, чем любое разумное значение ε_∞, обусловленное только электронной и ионной упругими поляризациями. Так, для 1-пропанола при —140° $\varepsilon_1 = 5{,}40$, в то время как ε_∞ не может быть много более, чем 2,2. Подобное поведение было найдено и для других спиртов. Измерения Давидсона и других авторов, проведенные для некоторых спиртов при частотах, более высоких, чем частоты первой дисперсии, четко показали при низких температурах вторую область дисперсии [1d, 7]. Кроме того, на основании этих данных можно предполагать существование третьей дисперсионной области при еще более высоких частотах.

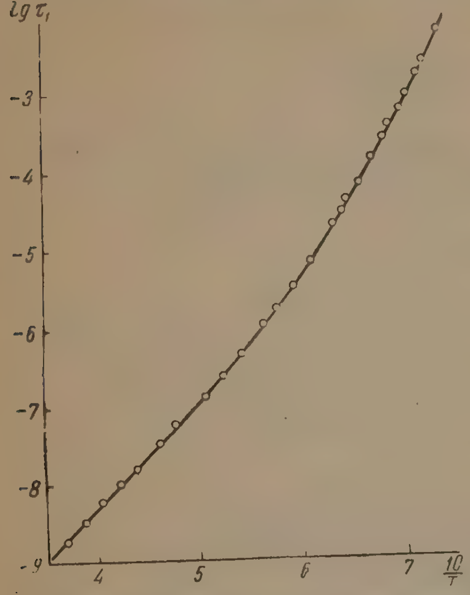
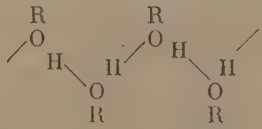


Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации 1-бутанола

Вторая и третья области дисперсии имеют сильную температурную зависимость τ согласно закону, подобному закону для первой области.

Бро [8] подтвердил существование этих дополнительных областей дисперсии в более высоких спиртах при температурах и частотах, более высоких, чем те, при которых были проведены наши исследования. Вопрос о строении спиртов наилучшим образом можно решить путем сравнения экспериментальных данных для различных спиртов при разных температурах, т. е. путем сравнения двух серий результатов измерения одного и того же типа эффектов при различных условиях.

Мы объяснили эти дисперсионные данные для спиртов как результат изменения расположения цепочек с водородными связями:



Первая дисперсия наиболее разумно интерпретируется как реориентация диполей OH посредством разрыва водородной связи с каким-либо соседом и образования связи с новым соседом.

Вторая дисперсия, более высокочастотная, также, по-видимому, связана с цепочками, а не с отдельными молекулами или молекулами на концах цепочек, причем есть экспериментальное подтверждение, что ее величина становится больше при низких температурах. Можно предположить, что происходит частичная ориентация групп O—R путем взаимного смещения двух обособленных пар электронных распределений кислорода, способных к водородным связям.

Бро [8] предположил, что третья дисперсия при еще более высоких частотах возникает из-за наличия несвязанных молекул или молекул на концах цепочек. В недавно выполненной, но неопубликованной работе Д. Дж. Денней нашел, что разбавление 1-пропанола неполярным растворителем (2-метиловым пентаном) значительно уменьшает относительную величину низкочастотной дисперсии. Это наводит на мысль, что одна или две высокочастотные дисперсии связаны с увеличением доли одиночных молекул, что должно ожидаться в разбавленных растворах, но экспериментальные основания еще не достаточно полны, чтобы сделать более определенные выводы.

II. Галоидалкилы

Жидкие галоидалкилы, такие как изобутиловые и изоамиловые хлориды и бромиды, должны быть охлаждены до достаточно низких температур (от —160 до —100°), чтобы дисперсионный процесс происходил при частотах в области $10 \div 10^6$ Hz. При этом релаксация не описывается простым уравнением (1) и геометрическое место ε^* в комплексной плоскости имеет характерную форму, показанную на рис. 3. Такая частотная зависимость может быть описана уравнением

$$\varepsilon^* = \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{(1 + i\omega\tau_1)^\beta} \tag{3}$$

при выборе величин параметра β в интервале $0{,}5 \div 0{,}6$.

Релаксационное поведение, соответствующее уравнению (3), впервые было установлено Дэвидсоном и Коулом [1с] для глицерина и гликолей при относительно низких температурах. Эти молекулы содержат две или более групп OH, и это заставило сначала думать, что более сложное поведение связано с большим числом способов, которыми молекулы могут соединяться при помощи водородных связей со своими соседями. Однако галоидалкилы ведут себя, как обыкновенные полярные жидкости без водородных связей; поэтому необходимо другое объяснение релаксационного поведения, выраженного уравнением (3), которое, кроме того, было бы пригодно и для других жидкостей, например для гликолей, в которых обнаруживается такое же релаксационное поведение. Почти единственная общая особенность указанных примеров — очень низкая температура дисперсии, которая лежит ниже или вблизи точек замерзания. Из этого можно заключить, что объяснение указанных релаксаций следует искать в структурных влияниях на взаимодействия молекул со своими соседями.

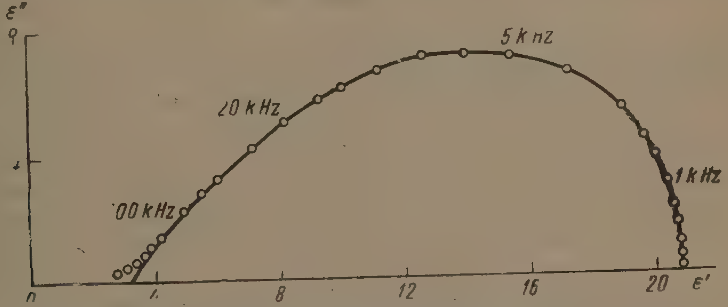


Рис. 3. Комплексная диэлектрическая проницаемость изобутилового хлорида при —167°

Температурная зависимость времен релаксаций для галоидалкилов очень сходна с температурной зависимостью для спиртов, причем при температурах ниже комнатной наклон кривой зависимости $\ln \tau_1$ от $1/T$ возрастает быстрее. Более того, эффект такого рода не ограничен диэлектрической релаксацией, так как подобные температурные зависимости найдены для других переходных процессов при низких температурах. Примерами являются вязкости различных жидкостей [10], подвижности ионов в спиртах и других растворителях [11] и времена релаксаций вязкоэластичного состояния полимерных растворов [12]. Большое разнообразие переходных процессов и химического состава наводит на мысль, что единственной общей особенностью во всех перечисленных случаях является низкая температура.

Температурная зависимость τ_1 приближенно описывается уравнением в форме:

$$\ln \tau_1 = A + \frac{B}{T - T_\infty}, \tag{4}$$

где константа T_∞ на 10÷15 градусов ниже температуры стеклования жидкости. Ферри [12] нашел подобное уравнение для вязкоэластической релаксации полимеров и предположил, что эти эффекты могла бы объяснить объемная зависимость активационной энергии, уменьшающейся с расширением жидкостей при более высоких температурах. Чтобы проверить объяснение такого рода, были измерены времена диэлектрической релаксации в спиртах при постоянном объеме [13]. Было найдено, что изменения $\ln \tau_1$ в зависимости от $1/T$ при постоянном объеме не удовлетворяют формуле (2), причем кривая зависимости $\ln \tau_1$ от $1/T$ имеет еще бо́льшую кривизну. Результаты указывают на необходимость более тщательного анализа механизмов, при помощи которых механическая или электрическая энергия может перейти в тепловую энергию в жидкостях при низких температурах.

III. Растворы

Недавно в нашей лаборатории был проведен ряд исследований растворов спиртов и галоидалкилов друг в друге и в неполярных растворителях, причем цель работы заключалась в определении изменения релаксационных эффектов при добавлении молекул того же или иного типа.

В смесях метанола и 1-пропанола [1а] основная дисперсия при низких частотах еще точно описывается уравнением (1) с одним временем релаксации τ_1. Другими словами, из экспериментальных данных для основной дисперсии нельзя признать существование двух сортов спиртовых молекул, даже если релаксационные времена для чистых жидкостей отличаются в 50 раз или более. Однако вторая, более высокочастотная, дисперсия явно распределена по широкой области частот, причем распределена так, как следует ожидать для суммы перекрывающихся вкладов от двух типов молекул.

Смеси двух галоидалкилов, изученные Деннеем [14], обладают релаксационными эффектами, очень схожими с релаксационными эффектами чистых жидкостей. Кривые на комплексной плоскости имеют тот же вид, что и на рис. 3, с той единственной разницей, что частотная область дисперсии лежит между двумя значительно отстоящими друг от друга областями дисперсионных частот для чистых жидкостей.

Для смеси спирта и галоидалкила, например 1-пропанола и изоамилового бромида, наблюдаются две различные дисперсионные области. Дисперсия при низких частотах имеет дебаевскую форму (1), в то время как дисперсия при более высоких частотах имеет форму (3) (см. рис. 3). Эти частотные области аналогичны частотным областям чистого спирта и чистого галоидалкила; описанный результат целиком совместим с предположением о том, что указанные два типа молекул совершенно независимы в своих индивидуальных релаксационных процессах.

Были также изучены растворы в неполярных растворителях; чтобы избежать трудностей с замерзанием, в качестве растворителя был использован 2-метилпентан. Результаты для 1-пропанольных растворов были приведены выше. Для определения влияния разбавления неполярным растворителем на ширину частотной области дисперсии чистой полярной жидкости были исследованы растворы изоамилового бромида. Разбавление до 0,08 грамм-молекулы изоамилового бромида сдвинуло дисперсию к значительно более высоким частотам, увеличив частоту в $10^4 \div 10^6$ раз, но форма дисперсионной и абсорбционной кривой изменилась лишь слегка. Таким образом, скорости реориентации полярных молекул очень сильно возрастают с уменьшением дипольного взаимодействия, но природа взаимодействия, дающая расширение частотной области релаксационных эффектов, подвергается незначительному изменению.

Выводы

Настоящая работа показала, что диэлектрические релаксационные эффекты при низких температурах имеют, по-видимому, совершенно общую природу и мало зависят от типа изучаемых полярных молекул. Характерная температурная зависимость времен релаксаций найдена и во многих других системах при низких температурах, особенно вблизи точек перехода в стеклообразное состояние.

Для целого ряда жидкостей найдена широкая асимметричная релаксационная кривая, подобная кривой для галоидалкилов (рис. 3). Можно предполагать, что подобные свойства будут обнаружены и у других жидкостей при достаточно низких температурах. Для спиртов простая дебаевская релаксация осталась характерной даже при самых низких температурах. Причины такого поведения еще непонятны, но результаты исследований растворов показывают, что диполь-дипольное взаимодействие не является главным фактором.

Описанные в данной работе результаты относятся главным образом к жидкостям при температурах значительно ниже комнатной. Некоторые особенности исследованных жидкостей, такие как существование нескольких областей дисперсии в спиртах, остаются и при комнатных температурах, в то время как другие значительно изменяются. В качестве примера можно указать на температурную зависимость времен релаксации, а также на то, что измерения галоидалкилов на микроволнах при комнатной температуре [15] обнаруживают дисперсию, значительно более близкую к дебаевской, чем низкотемпературная дисперсия.

Имеющиеся данные для полярных жидкостей при комнатной и несколько более низких температурах все еще слишком неполны, чтобы точно определить диэлектрическое поведение; требуются дополнительные измерения при промежуточных температурах в широкой области частот. Необходимо также изучение растворов в неполярных растворителях внутри более широких областей температур, частот и концентраций.

Химический факультет
Университета им. Броуна
США

Цитированная литература

1. a. Denney D. J., Cole R. H., J. Chem. Phys., 23, 1767 (1955); b. Hassion F. X., Cole R. H., J. Chem. Phys., 23, 1756 (1955); c. Davidson D. W., Cole R. H., J. Chem. Phys., 19, 1484 (1951); d. Dannhauser W., Cole R. H., 23, 1762 (1955).
2. Cole R. H., Gross P. M. Jr., Rev. Sci. Inst., 20, 252 (1949).
3. Lovell S. E., Cole R. H., to appear in Rev. Sci. Inst., 30, 361 (1959).
4. Onsager L., J. Amer. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
5. Oster G., Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 11, 175 (1943).
6. Cole K. S., Cole R. H., J. Chem. Phys., 9, 341 (1941).
7. Cole R. H., Davidson D. W., J. Chem. Phys., 20, 1389 (1952).
8. Brot C., Thesis, Paris (1956). See also Magat, Brot, and Reinisch, Kolloid Z., 134, 101 (1953).
9. Hassion F. X., Cole R. H., Nature, 172, 212 (1953).
10. Tamman G., Hesse W., Z. Anorg. allgem Chem., 156, 245 (1926).
11. Kobeho, Kuvshinski, Shishkin, J. Techn. Phys. USSR, 5, 413 (1938).
12. Williams, Landel, Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3701 (1955).
13. Gilchrist, Earley, Cole, J. Chem. Phys., 26, 196 (1957).
14. Denney D. J., J. Chem. Phys., 27, 259 (1957).
15. Hennelley, Heston, Smyth, J. Amer. Chem. Soc., 70, 4093 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. МАГА и К. БРО

О ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ*

Введение

В 1944 г. Бауэр [1], развивая теорию диэлектрической дисперсии в твердых телах и жидкостях, обратил внимание на весьма существенное различие между критическими частотами воды и льда в точке плавления: так критическая длина волны для льда равна $4 \cdot 10^6$ см, а для воды при той же самой температуре она равна лишь 3 см. Этот разрыв тем более непонятен, что согласно имеющимся экспериментальным данным (рентгеновские исследования, исследование инфракрасных спектров и спектров Рамана) ближайшее структурное окружение молекулы в воде лишь немного отличается от структурного окружения во льду. Исходя из этого, Бауэр заключил, что сами механизмы, ответственные за дисперсию, должны быть различными и что различие этих механизмов должно быть связано с существованием дальнего порядка во льду и с отсутствием такого порядка в воде.

Предложенное им объяснение, как мы увидим ниже, может иметь место по крайней мере в жидкостях, в которых водородные связи имеют важное значение.

В кристалле положение и ориентация молекул закреплены практически постоянно. Ориентирующаяся молекула должна совершать свое движение в фиксированном поле, обусловленном соседними молекулами; на основе электростатической модели Н-связей [1—2], можно с достаточно хорошей аппроксимацией вычислить высоту потенциального барьера (энергию активации дисперсии).

Для жидкости характерно наличие микрокристаллических построений, окружающих данную молекулу; эти построения образуются и разрушаются в относительно короткое время. Если продолжительность жизни этих образований меньше периода вращения молекул в кристалле, то молекула становится «свободной», раньше чем она могла бы повернуться в кристаллическом поле. Если период вращения «свободной» молекулы много меньше продолжительности жизни кристаллического комплекса (мы увидим, что в действительности дело так и обстоит), то именно продолжительность жизни кристаллических комплексов будет определять время ориентации (или релаксации) молекулы. Другими словами, если в кристаллах частота дисперсии определяется временем, необходимым для ориентации молекулы, то в ассоциированных жидкостях время релаксации определяется продолжительностью жизни микрокристаллических комплексов.

Бауэр [1] указал, кроме того, что колебательное движение (вращательное колебание) также может давать вклад в поляризацию до тех пор, пока частота внешнего поля меньше частоты колебаний, которая для большинства жидкостей, ассоциированных водородными связями, располагается в далекой инфракрасной полосе и не зависит от темперауры. Теория этой дисперсии, названной Фрелихом [3] резонансной дисперсией, была детально развита им несколько лет спустя.

---

* Перевод с французского К. В. Филипповой.

Было обнаружено, что в жидкостях не слишком высокого молекулярного веса именно поляризация, обусловленная колебанием, в большой степени ответственна за разрыв между величинами ε' для очень коротких волн и n_D^2.

В свое время Жирар и Абади [4] опубликовали, между прочим, работу по изучению диэлектрической дисперсии некоторых спиртов, в том числе октанола и деканола, в широкой области частот (от 50 Hz до 10 000 MHz) и указали, что эти вещества имеют не одну, а две области дисперсии. Почти в то же время одним из нас (М. М.) в лаборатории проф. Смайса были выполнены исследования температурной зависимости диэлектрической константы октанола на 10 см (работа не опубликована); результаты показали, что дисперсия этого вещества носит сложный характер.

Указанные экспериментальные результаты и изложенные выше теоретические рассмотрения привели Бауэра, Мага и других исследователей [5—10] к мысли о необходимости провести систематическое экспериментальное изучение дисперсии спиртов (от C_4 до C_{12}) в широком интервале частот (от 50 Hz до 25000 MHz) и температур (—50÷50°). Анализ и интерпретация результатов этих исследований, а также результатов Лебрена [11] и Коула [12—15] даны в диссертации одного из нас. Укажем, что в работе [10] можно найти детальное изложение результатов и вычислений, которые мы будем упоминать в настоящей работе.

1. Экспериментальные результаты

Из совокупности цитированных работ, а также предшествовавших им, следует, что все спирты (вплоть до C_{12}) имеют в жидком состоянии не две, а три области релаксации, точное положение которых зависит, очевидно, от температуры и длины углеродной цепочки; эти области мы будем называть метровой, дециметровой и сантиметровой областями. На рис. 1 приведена в качестве примера частотная зависимость действительной части диэлектрической постоянной для гептанола, на рис. 2 зависимость ε' от ε''/λ для того же самого вещества (по Коулу). На рис. 2 видны три отрезка прямых, соответствующие трем различным областям дисперсии. ε' в конце третьей дисперсионной области ($\varepsilon_{\infty 3}$) для гептанола равно 2,28, тогда как $n_D^2 = 2{,}02$; это несоответствие указывает на существование других областей дисперсии. $\varepsilon_{\infty 3}$ изменяется с тем-

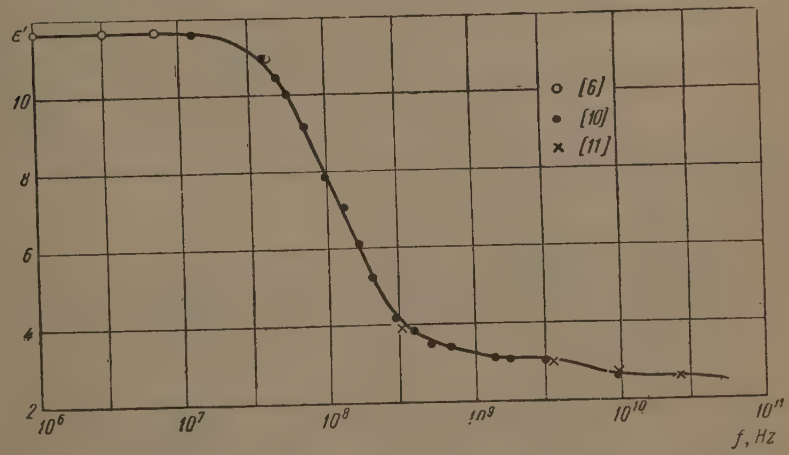


Рис. 1. Частотная зависимость ε' для 1-*n*-гептанола при 20°

пературой только в результате изменения плотности, подчиняясь при этом соотношению Лорентц — Лоренца:

$$\frac{\varepsilon_{\infty 3}-1}{\varepsilon_{\infty 3}+2}\cdot\frac{M}{d}=C.$$

Из этого мы заключаем, что разность $\varepsilon_{\infty 3}-n_D^2$ должна быть обусловлена атомной поляризацией и поляризацией колебаний. Абсорбция в далекой инфракрасной области (50—150 μ) действительно была обнаружена Заком и Эррера [16]. Авторы не дали интерпретации обнаруженной дисперсии; однако по аналогии с инфракрасной дисперсией для воды, обнаруженной Рубенсом и Ладенбургом [17] и Картрайтом [18] и расположенной на частотах, соответствующих рамановским полосам внутримолекулярных колебаний и качаний, мы можем предположить, что в случае спиртов речь должна идти о том же самом механизме.

Критические частоты трех областей дисперсии возрастают с температурой. Кроме того, повышение температуры уменьшает величину $(\varepsilon_{01}-\varepsilon_{\infty 1})$ в метровой области и повышает соответствующую величину в сантиметровой области.

При замерзании три области дисперсии заменяются одной дисперсионной областью, соответствующей более низким частотам. Так, если в жидком гептаноле $\lambda_{c1}=60$ см, то в твердом гептаноле $\lambda_c=3000$ м. С другой стороны, $\varepsilon_{\infty\,\text{тверд}}\approx\varepsilon_{\infty 3\,\text{жидк}}$. Это находится в согласии со сделанной выше гипотезой относительно дисперсионной природы в области субмиллиметровых частот; действительно, поляризация колебания должна быть одинаковой как в твердом, так и жидком состоянии, так как ближний порядок в том и другом случае один и тот же.

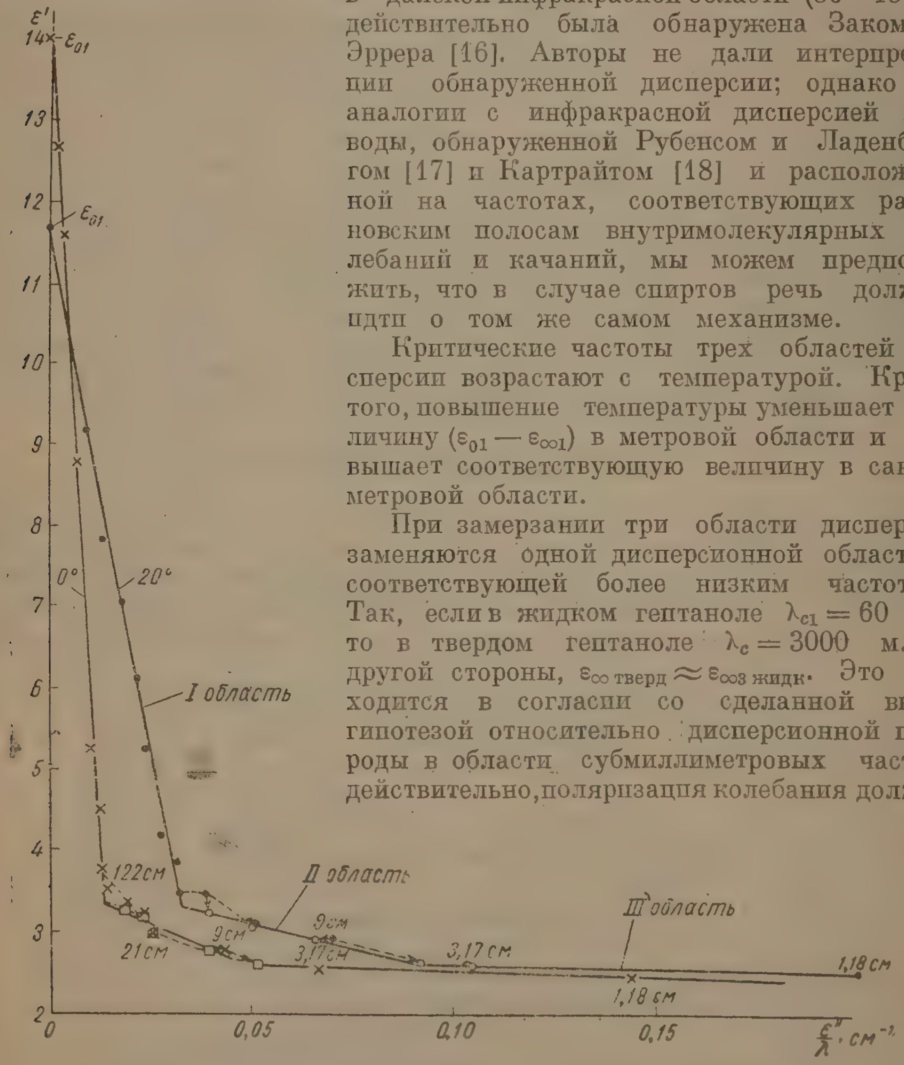


Рис. 2. Зависимость ε' от ε''/λ для 1-*n*-гептанола по Коулу

С другой стороны, если развести гептанол в гептане (1% спирта по объему), то остается лишь одна область сантиметровой дисперсии, расположенная почти на той же частоте, что и у чистого гептанола [10].

Энергия и энтропия активации для первой (метровой) и третьей (сантиметровой) областей дисперсии представлены в табл. 1 и 2. Из таблиц видно, что E_1 и S_1 заметно возрастают с длиной цепочки, причем для спиртов, выше пропанола, E_1 оказывается выше энергии Н-связи.

Таблица 1

Вещество	E_1	S_1	Вещество	E_1	S_1
C_3H_7OH	5,3	+2,1	$C_7H_{15}OH$	8,5	+10,9
н-C_4H_9OH	7,8	+11,0	*н*-$C_8H_{17}OH$	8,9	+11,9
и-C_4H_9OH	6,8	+6,5	*н*-$C_8H_{17}OH$ (*d*)	8,6	+10,9
н-$C_5H_{11}OH$	8,8	+13,3	2-$C_8H_{17}OH$	12,2	+23,2
и-$C_5H_{11}OH$	8,9	+13,6	$C_9H_{19}OH$	9,9	+15,0
$C_6H_{13}OH$	8,3	+10,9			

E_3 и S_3, напротив, лишь немного возрастают при увеличении длины цепочки. E_3 весьма близки по своему значению к величине E для соответствующих бромистых производных предельных углеводородов. Значения S_3 даны лишь приближенно; их величины малы; по знаку они противоположны величинам энтропии активации соответствующих бромистых соединений. Кроме того, E_3 не сильно отличается от энергии активации вязкости соседних гидрокарбонов.

Таблица 2

R	E_3		S_3	
	R — Br	R—OH	R — Br	R—OH
C_6H_{13}	2,29	1,9	—1,6	+2,4
C_7H_{15}	2,36	2,3	—1,8	+1,
C_8H_{17}	2,29	2,3	—2,4	+2,3
C_9H_{19}	2,34	2,5	—2,7	+3,2

Вторая область дисперсии (дециметровая для спиртов со средней длиной цепи при окружающей температуре) заметно отличается от двух других; так, если метровые и сантиметровые области имеют «классические» диаграммы Коул — Коула, то во второй области эта диаграмма имеет, как это видно из рис. 3, совершенно иной вид. Ниже мы вернемся к этому вопросу, а сейчас изложим интерпретацию природы метровой и сантиметровой дисперсии и выводы, которые мы из этого сделали.

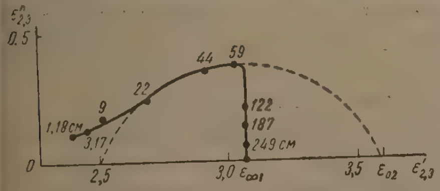


Рис. 3. Диаграмма Коул — Коула для нонанола при 0°. $\varepsilon^*_{2,3} = \varepsilon_{\text{эксп}} - \varepsilon^*_1$

2. Модель жидких спиртов

На основании спектроскопических данных, данных по дифракции рентгеновых лучей и пр. можно предполагать, что жидкие спирты состоят из «свободных» мономерных молекул и молекул, связанных в структурные комплексы. Эти комплексы представляют как бы полимер с цепями, построенными на основе Н-связи (рис. 4). Эти цепи, имеющие ограниченную длину, отличаются от обычных полимерных цепей тем, что продолжительность жизни первых относительно коротка. Они образуются и разрушаются с некоторой скоростью, которую мы вычислим ниже. Но до тех пор, пока подобная цепь существует, она обладает определенной жесткостью, и вращение вокруг Н-связей не является свободным. Конфигурация цепи может быть вычислена, например, при помощи уравнений, выведенных Садроном и Бенуа для полимеров с химической связью. С другой стороны, определенной температуре и концентрации соответствует некоторое равновесное состояние полимеризации (степень полимеризации), которое и определяет среднюю длину этих цепей.

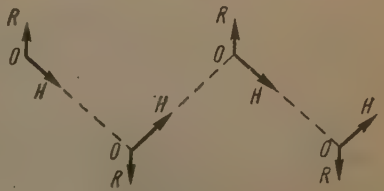


Рис. 4

Простой расчет [19] показывает, что если α есть фракция молекул в состоянии мономера, то равновесная константа диссоциации есть

$$K = \frac{\alpha C}{1 - \sqrt{\alpha}}$$

(C — концентрация в моль л$^{-1}$), а общее число полимерных цепей всех порядков (включая и мономер) в 1 л будет $C\sqrt{\alpha}$.

Быстро ориентироваться могут только свободные молекулы и молекулы, расположенные на концах цепи, в то время как переориентация диполей молекул, расположенных в середине цепи, будет вызывать переориентацию целых сегментов, и, следовательно, процесс будет протекать относительно медленно.

3. Интерпретация области сантиметровой дисперсии

Поведение этой области при замерзании, повышенные частоты, при которых она располагается, а также изменение ее положения с температурой и концентрацией раствора показывают, что она соответствует релаксации быстро ориентирующихся молекул, т. е. свободных молекул, и молекул, расположенных в конце цепи и имеющих несвязанный диполь $\overrightarrow{\mathrm{OH}}$.

Число этих молекул может быть вычислено при помощи уравнения Фрёлиха:

$$g\mu^2_{\mathrm{OH}} = \frac{9kT}{4\pi N} \cdot \frac{M}{d} \cdot \frac{(2\varepsilon_{0\text{з}} - \varepsilon_{\infty\text{з}})(2\varepsilon_{0\text{з}} + \varepsilon_{\infty\text{з}})}{9\varepsilon_{0\text{з}}} \left(\frac{3}{\varepsilon_{\infty\text{з}} + 2}\right)^2,$$

где μ_{OH} — постоянный дипольный момент (при ориентации в пустоте $\mu_{\mathrm{OH}} = 1{,}5\ D$), M — молекулярный вес, d — плотность, g — параметр корреляции Кирквуда, равный единице в случае свободно ориентирующихся молекул.

Введем параметр p, который будет измерять долю свободно ориентирующихся молекул. Этот параметр может быть вычислен при помощи вышеописанной формулы.

Поскольку в полимерной цепи всегда имеется свободно ориентирующаяся молекула (мономер мы будем считать полимером с $n = 1$), общее число таких свободно ориентирующихся молекул должно быть равно общему числу полимерных цепочек; при данной концентрации C оно будет равно $C\sqrt{\alpha}$, откуда следует, что $p = \sqrt{\alpha}$. Средняя степень полимеризации ($\overline{\text{СП}}$) будет тогда равна

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \frac{1}{p}.$$

В табл. 3 приведены величины α ($\overline{\text{СП}}$) и K, вычисленные из диэлектрических измерений, выполненных в нашей лаборатории. Значения K для 20° находятся в хорошем согласии со значением констант равновесия, вычисленных Мекке и Крейцером [20] для этанола, пропанола и бутанола по данным инфракрасной спектроскопии растворов этих спиртов в $\mathrm{CCl_4}$ (от 0,30 до 0,34). Величина K для октанола, вычисленная Коггсхоллом и Зейером [21] (также по данным инфракрасных спектров) и равная 0,35, несколько превышает полученное нами значение.

При помощи зависимости $\log K$ от $\frac{1}{T}$ можно вычислить энергию диссоциации Н-связи в спиртах. Найденная величина 5,8 ккал моль$^{-1}$ находится в хорошем согласии с величиной 6 ккал моль$^{-1}$, принятой Паулингом [22] и Кетелааром [23] и вычисленной Вельтнером и Питцером [24] по данным удельной теплоемкости метанола в газообразном состоя-

Таблица 3

Вещество	T, °C	α	$\overline{СП} = 1/\sqrt{\alpha}$	K	$g_{теор}$	$g_{эксп}$
$C_6H_{13}OH$	35	0,052	4,4	0,536	2,42	2,58
	0	0,017	7,7	0,161	2,91	2,92
	—50	0,0017	24,0	0,0155	3,50	3,2
$C_7H_{15}OH$	50	0,067	3,9	0,625	2,34	2,39
	20	0,0306	5,7	0,263	2,72	2,80
	0	0,0152	8,1	0,125	2,95	3,0
	—15	0,0086	10,8	0,069	3,13	3,13
	—35	0,0034	17	0,027	3,37	3,30
$C_8H_{17}OH$	50	0,071	3,75	0,596	2,31	2,39
	20	0,0312	5,65	0,24	2,72	2,77
	0	0,016	7,9	0,118	2,93	2,99
	—15	0,0088	10,6	0,0566	3,12	3,10
$C_9H_{19}OH$	50	0,071	3,75	0,54	2,31	—
	20	0,0318	5,6	0,221	2,66	2,70
	0	0,016	7,9	0,107	2,93	2,98
$C_{10}H_{21}OH$	25	0,044	4,8	0,293	2,44	2,46

нии, а также с величиной 5,3±0,5 ккал $моль^{-1}$, вычисленной Хофманом [25] по интенсивности инфракрасной абсорбции бутанола. Это согласие служит хорошим подтверждением наших гипотез.

Из табл. 3 видно, что цепи полимерных комплексов коротки: при 20° С цепь имеет 5—8 звеньев; следовательно, априорные расчеты фактора g, выполняемые в предположении бесконечной длины цепей, не могут привести к точным значениям этой величины (см., например, [26]).

4. Интерпретация области метровой дисперсии. Кинетика образования комплексов

Следуя гипотезе Бауэра [1], мы предполагаем, что время релаксации τ_1, соответствующее первой области дисперсии (метровой для средних спиртов), определяется продолжительностью жизни ассоциированных комплексов. В этом случае $1/\tau_1$ равно скорости диссоциации комплексов k_d. Величина k_d, определенная так для пропанола, находится в прекрасном согласии с величиной k_d, определенной Мейером [27] по ультразвуковой дисперсии.

Следовательно, мы знаем, с одной стороны, равновесную константу диссоциации K, с другой — константу скорости диссоциации комплексов. В этом случае легко вычислить константу скорости ассоциации k_a при помощи очевидного уравнения:

$$K = \frac{k_d}{k_a}.$$

Константы k_a лишь немного зависят от длины углеродных цепочек. При 20° они имеют значения порядка $2 \cdot 10^9$ л $моль^{-1} \cdot сек^{-1}$. Соответствующие энергии активации, например, 2,24 ккал $моль^{-1}$ для гептанола, малы и по порядку величины совпадают с величиной энергии активации вязкости; это неудивительно, так как можно ожидать, что процесс ассоциации, не обладая собственной энергией активации, зависит только от вязкости среды (состоящей из соседних гидрокарбоновых цепей).

Константа Аррениуса имеет величину порядка $5 \cdot 10^{-11}$; следовательно, стерический фактор достаточно слаб. Зная k_a и концентрацию свободно ориентирующихся молекул, мы можем вычислить продолжительность жизни молекул этого типа. Очевидно, что продолжительность жизни «свободных» молекул, вычисленная указанным выше образом, должна быть больше времени их релаксации; только в этом случае мы можем говорить, что наша теория не имеет внутренних противоречий. Легко показать, что это действительно так: например, для гептанола при 20° продолжительность жизни свободной молекулы равна $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ сек, в то время как ее время релаксации равно $4 \cdot 10^{-12}$ сек. Подобные соотношения между временами жизни и релаксации имеют место для всех изученных спиртов.

5. Статическая диэлектрическая константа

Зная длины и «жесткость» полимерных цепей комплексов, можно вычислить константу корреляции g спиртов с лучшей аппроксимацией, чем это было сделано предшествующими авторами [26], которые предполагали, что длина цепей бесконечна и не зависит от температуры и что имеет место свободное вращение вокруг Н-связи; они получили величину $g = 2{,}40$, что совпадало с величиной, вычисленной Даннхаузером и Коулом [14]. Последние авторы учли конечную длину полимерных цепей [14]; это дало при вычислении величины g, которые хотя и были слишком малыми, но убывали при возрастании температуры, как это имеет место в эксперименте.

Поскольку в нашем случае средняя длина цепей известна, можно было вычислить средний квадратичный электрический момент цепей с учетом их относительной «жесткости». Для этого мы ввели, следуя Садрону и Бенуа [28—30], параметр η, при помощи которого учитывался тот факт, что транс-положение в рассматриваемых полимерах более благоприятно, вероятно, в силу стерического эффекта. Мы установили, что достаточно только одного параметра η, чтобы для различных изученных спиртов при всех исследованных температурах вычисленные величины g полностью согласовались с экспериментальными (см. табл. 3).

6. Попытка интерпретации дециметровой области дисперсии

Выше мы указали, что поведение этой области дисперсии не носит классического характера. Следует отметить, что когда анализируют экспериментальные данные, относящиеся к этой области, то достижимая точность становится посредственной, поскольку речь идет об области, средней между двумя другими областями, и вклады ε' и ε'' должны быть получены вычитанием.

На рис. 3 представлена диаграмма Коул—Коула, полученная вычитанием из экспериментальных данных величин $\varepsilon_1' - \varepsilon_{\infty 1}'$ и ε_1'' для первой области; последние величины были определены при измерениях на более низких частотах. Полученные таким образом вклады для совокупности второй и третьей областей мы будем называть $\varepsilon_{2,3}'$ и $\varepsilon_{2,3}''$. Со стороны низких частот от рассматриваемой области имеет место резкий спад до точки, соответствующей $\varepsilon_{\infty 1}$, хотя, казалось бы, что при приближении к низким частотам кривая должна стремиться к величине ε_{02}, которая больше $\varepsilon_{\infty 1}$.

В 1956 г. одним из нас [31] была предложена интерпретация аномалии такого типа. При этом, несмотря на то что относительные ошибки при анализе областей такого типа должны быть велики, мы все же предположили, что эффект действительно имеет место и что экспериментальные ошибки не должны превышать некоторых предусмотренных пределов. Укажем далее, что совсем недавно другие авторы обнаружили дисперсии, для которых предел со стороны высокой частоты одной области меньше предела со стороны низких частот следующей области; это имеет место для этил-2-гексанола [32] и для 1,3-бутан-диоля [33] (для последнего при —20° $\varepsilon_{\infty 1} = 9{,}2 \pm 0{,}2$, а $\varepsilon_{02} = 10{,}2 \pm 0{,}2$).

Предложенная нами интерпретация заключается в следующем. Обычно полагают, по крайней мере неявно, что вклады различных дисперсионных областей возрастают линейно, т. е. что процессы релаксации, соответствующие каждой из рассматриваемых областей, протекают параллельно и независимо друг от друга. Мы же, напротив, предположили, что процессы релаксации протекают не параллельно друг другу, а в совокупности, т. е., другими словами, что развитие одного процесса влияет на развитие другого.

Покажем в простейшей форме, как такие процессы в своей совокупности могут привести к указанной выше аномалии.

Пусть n_0 электрических диполей находится сначала в положении I; они могут спустя некоторое среднее время τ_I перейти в положение II. Этот переход составляет первый релаксационный процесс. Предположим, далее, что ориентация диполей в положении I закреплена, тогда как после перехода в положение II диполи могут ориентироваться со временем τ_l. Это составляет второй релаксационный процесс, течение которого в достаточной мере зависит от первого процесса.

Приложим к системе электрическое поле и выключим его в момент $t = 0$; если p_0 есть вклад в макроскопическую поляризацию, вносимый одним диполем, то общая поляризация в момент $t = 0$ будет равна $p_0 n_0$.

В момент t $n_0 e^{-t/\tau_I}$ диполей будет оставаться в положении I, их вклад в поляризацию будет равен $p_0 n_0 e^{-t/\tau_I}$. С другой стороны, $n_0(1 - e^{-t/\tau_I})$ диполей находятся уже в положении II; каждый из них, перейдя из положения I в положение II в некоторый момент времени u $(0 < u < t)$, дает вклад в поляризацию $p_0 e^{-\frac{t-u}{\tau_l}}$. Тогда общая поляризация в момент t будет:

$$P = p_0 n_0 e^{-t/\tau_I} + \int\limits_0^t p_0 e^{-\frac{t-u}{\tau_l}} \frac{d}{du} n_0 (1 - e^{-\frac{u}{\tau_I}})\, du =$$

$$= \frac{p_0 n_0}{\tau_I - \tau_l} (\tau_I e^{-t/\tau_I} - \tau_l e^{-t/\tau_l}).$$

Таким образом, мы получили две убывающие экспоненты, одна из которых имеет отрицательный коэффициент. Если теперь перейти к синусоидальному полю и произвести чисто формально классический расчет, то мы снова встретимся с отрицательным коэффициентом в виде области отрицательной дисперсии

$$-\frac{B}{1 - i\omega\tau_l},$$

расположенной между областями нормальной дисперсии (более полный расчет показывает, что после вычитания «отрицательной» области ε'' остается положительной, а ε' убывает с возрастанием частоты, как в классическом случае). Легко видеть, что упомянутый выше коэффициент B должен быть в точности равен величине $\varepsilon_{02} - \varepsilon_{\infty 1}$.

Мы думаем, что в случае спиртов положение I есть положение диполей в центральной части полимерной цепи, где их ориентация практически закреплена, положение II — положение тех же диполей, когда они оказываются близкими к концу цепи, а переход I → II состоит в обрыве близких водородных связей. В положении II эти диполи могут ориентироваться со временем τ_l путем «вязкого» поворота сегмента цепи, в котором они содержатся.

Таким образом, мы видим, что структура дециметровой дисперсии сложна; в нее вносят вклад диполи, переходящие в ориентируемое состояние и ориентирующиеся с временем τ_l, а также те диполи, которые уже были вблизи концов цепи и ориентировались несколько ранее. Возможно, что переориентация диполей OR, несомых гидрокарбоновой цепью, также вносит свой вклад в суммарную поляризацию.

Парижский университет
Франция

Цитированная литература

1. Bauer E., Cahiers phys., 1, No. 20 et 21 (1944).
2. Magat M., C. r. Acad. sci., 196, 1981 (1933).
3. Fröhlich H., Theory of Dielectrics. — Clarendon Press, Oxford, 1949.
4. Girard P., Abadie P., Bull. Soc. chim. France, 12, 207 (1945); Trans. Faraday Soc. A, 42, 40 (1946).
5. Dalbert R., Magat M., Surdut, Colloque CNRS XVII, 1948.
6. Oppenheim C., J. Chim. Phys., 48, 377 (1951).
7. Dalbert R., J. Chim. Phys., 50, 329 (1953).
8. Reinisch L., J. Chim. Phys., 51, 113 (1954).
9. Bruma M., These Ingénieur Docteur.— Paris, 1952.
10. Brot C., Ann. phys. (Fr) (1955); Ibid., 13, 714 (1957).
11. Lebrun A., Ann. phys. (Fr.), 10, 16 (1955).
12. Cole R. H., Davidson D. W., J. Chem. Phys., 20, 1389 (1952).
13. Cole R. H., Hassion F. X., Nature, 172, 213 (1953).
14. Cole R. H., Dannhauser W., J. Chem. Phys., 23, 1762 (1955).
15. Cole R. H., J. Chem. Phys., 23, 493 (1955).
16. Errera J., Phys. 5, 304 (1924).
17. Rubens H., Ladenburg R., Verhandl. Verh. Dtsch. phys. Ges., 11, 25 (1909).
18. Cartrwright C. H., Nature, 135, 872 (1935); 136, 181 (1935); Phys. Rev., 49, 490 (1936).
19. Mecke, Kempter, Z. Phys., 46, 229 (1940).
20. Mecke, Kreutzer., Z. phys. Chem. B 49, 309 (1941).
21. Goggeshall N. D., Saier J., Amer. Chem. Soc., 75, 5414 (1951).
22. Pauling, The Nature of Chemical Bond.— New York, 1945.
23. Ketelaar J. A., Chemical Constitution.— Elsevier C., Amsterdam, 1953.
24. Weltner K., Pitzer K. S., J. Amer. Chem. Soc., 73, 2606 (1951).
25. Hoffmann, Z. phys. Chem., 53, 179 (1943).
26. Kirkwood J. G., Oster G., J. Chem. Phys., 11, 175 (1943).
27. Maier W., Symposium on Hydrogen Bonding.— Ljubljana, 1957.
28. Sadron Ch., J. Chim. Phys., 43, 145 (1946).
29. Benoit H., J. Chim. Phys., 44, 18 (1947).
30. Benoit H., J. Polym. Sc., 3, 376 (1948).
31. Brot C., J. Chim. Phys., 53, 541 (1936).
32. Wemelle R., Compt. rend. Acad. sci. Paris, 244, 775 (1957).
33. Moriamèz C., Colloque Ampère 1958, à paraitre aux Archives des Sciences. Genève.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. ПЕКАРА

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Если поместить в сильное электрическое поле газ или жидкость, молекулы которых являются полярными или лишь анизотропными, то можно наблюдать эффект диэлектрического насыщения, состоящий в уменьшении диэлектрической проницаемости среды. Такой эффект, численно предсказанный Дебаем сначала для газов [1], а затем и для жидкостей [2], впервые наблюдался Гервегом [3] в этиловом эфире. Данные о дальнейших исследованиях в этой области приведены в таблице.

Метод:	Этиловый эфир	Нитробензол	Вода, спирты	Авторы
биений (акустический)	$\Delta\varepsilon<0$	—	—	[3]
	$\Delta\varepsilon<0$	—	—	[4]
искровой	$\Delta\varepsilon<0$	$\Delta\varepsilon<0$	$\Delta\varepsilon<0$	[5]
			$\Delta\varepsilon<0$	[6]
резонансный	$\Delta\varepsilon<0$	$\Delta\varepsilon>0$	—	[7]
биений (осциллографический)	$\Delta\varepsilon<0$	$\Delta\varepsilon>0$	—	[8]
	$\Delta\varepsilon<0$	$\Delta\varepsilon>0$	—	[9]

Как видно из таблицы, обнаруженное Мальшем [5] уменьшение диэлектрической проницаемости нитробензола не подтвердилось. В 1936 г. мы установили [7], что в весьма тщательно очищенном нитробензоле эффект $\Delta\varepsilon$ положителен, т. е. что диэлектрическая проницаемость нитробензола под влиянием электрического поля повышается.

В то же время мы обнаружили, что в недостаточно тщательно очищенном нитробензоле вследствие проводимости температура повышается, что в свою очередь приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости; однако это уменьшение ε не имеет ничего общего с эффектом диэлектрического насыщения. Положительный эффект насыщения нитробензола впоследствии был подтвержден Хелковским; им же был обнаружен положительный эффект диэлектрического насыщения в ряде других жидкостей [10].

Применявшаяся нами экспериментальная установка показана на рис. 1. Два генератора, из которых один измеряющий, с переменной частотой, а другой со стабилизированной кварцем частотой ($f\approx1$ MHz), дают биения акустической частоты, которые после детектирования и усиления подаются на одну пару пластин катодного осциллографа. К другой паре пластин подводят напряжение той же частоты от особого низкочастотного генератора RC. При этом на экране осциллографа наблюдается стационарный эллипс. Конденсатор C_x, содержащий исследуемую жидкость, включен в контур измерительного генератора. После включения напряжения от внешнего источника наблюдается изменение частоты, которое затем компенсируют особым конденсатором малой емкости. Один из применявшихся нами типов конденсаторов для исследования жидкости показан на рис. 2. Конденсатор сделан из нержавеющей стали; внутренняя пластина его помещена внутри полого цилиндра; он не поддается деформации и устроен таким образом, что в него можно вводить исследуемую жидкость путем перегонки в вакууме.

При исследовании механизма эффекта диэлектрического насыщения особенно большое значение имеет изучение величины $\Delta\varepsilon$ в растворах полярных жидкостей в неполярных растворителях (для последних $\Delta\varepsilon = 0$). При этом оказывается, что существуют три типа эффектов диэлектрического насыщения (рис. 3).

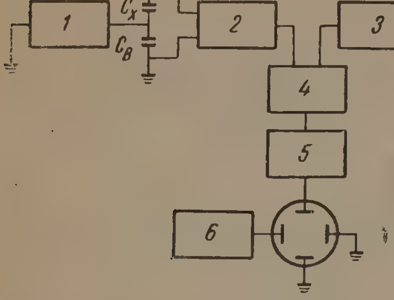


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0$: *1* — источник напряжения, *2* — измерительный генератор, *3* — кристаллический генератор, *4* — радиочастотный смеситель, *5* — усилитель звуковой частоты, *6* — *RC*-генератор

1. Отрицательный эффект ($\Delta\varepsilon < 0$), проявляющийся как в чистой жидкости, так и в ее растворах при любых концентрациях; эффект этого типа имеет место в эфире, в бромистом этиле, в *о*-нитроанизоле и пр.

2. Положительный эффект с инверсией; в этом случае $\Delta\varepsilon > 0$ в чистой жидкости, в растворах же ниже некоторого определенного значения концентрации знак ε меняется на обратный. Такой эффект проявляется в нитробензоле, а также в орто- и мета-нитротолуоле.

3. Положительный эффект без инверсии; в этом случае $\Delta\varepsilon > 0$ как в чистой жидкости, так и при любых концентрациях растворов этой жидкости в неполярном растворителе; эффект этого типа наблюдается, например в 1,2-дихлорэтане и в 1,2-дибромэтане.

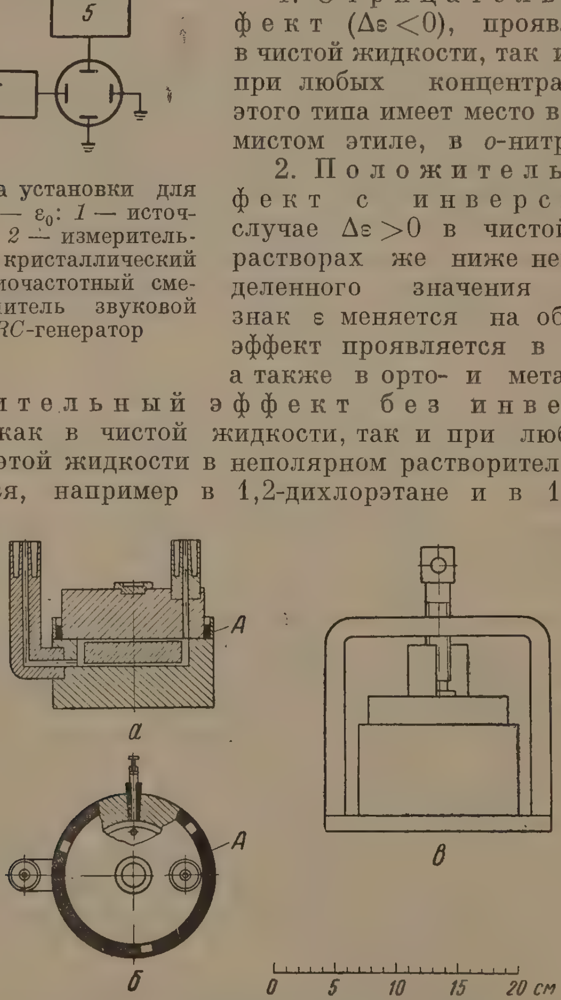


Рис. 2. Измерительный конденсатор

Объяснение молекулярного механизма положительного эффекта насыщения с инверсией было предложено в 1937 г. [11, 12]. Оно основано на предположении, что в межмолекулярном взаимодействии данной молекулы со средой особенно важную роль играет молекула, являющаяся в данный момент ее ближайшим соседом. В такой жидкости, как нитробензол, где молекулы сильно полярны, образуются временные, неустойчивые комплексы из двух молекул. Энергия их взаимной связи W обладает минимумом для антипараллельного сочетания диполей обеих молекул. Внешнее электрическое поле, действуя на диполи, в среднем вызывает небольшое уменьшение угла между ними, что со своей стороны повышает эффективный момент комплекса и, следовательно, диэлектрическую проницаемость жидкости. Если это увеличение превысит уменьшение диэлектрической проницаемости, вызванное ориентацией, то наступает положительный эффект насыщения.

Это предположение приводит к следующей формуле для статистически средней компоненты электрического момента молекулы в направлении поля:

$$\langle m_E \rangle = \frac{\mu^2}{3kT} R_p F - \frac{\mu^4}{45k^3T^3} R_s F^3. \qquad (1)$$

Здесь факторы корреляции поляризации R_p и насыщения R_s определяются формулами:

$$R_p = 1 - L \qquad (2)$$

и

$$R_s = 6\frac{L}{y} - (1 - L)(1 + 5L), \qquad (3)$$

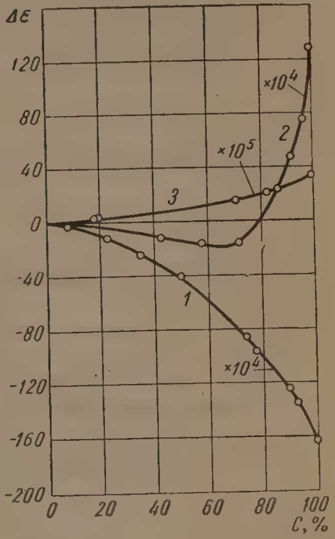


Рис. 3. Три типа эффекта насыщения для растворов полярных жидкостей в неполярном растворителе: *1* — отрицательный эффект (*о*-нитробензол), *2* — положительный эффект с инверсией (нитробензол), *3* — положительный эффект без инверсии (1,2-дибромэтан)

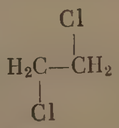
где $L \equiv L(y)$ — функция Ланжевена от переменной

$$y = \frac{W}{kT}, \qquad (4)$$

выражающей энергию межмолекулярного взаимодействия в безразмерных единицах; F — интенсивность внутреннего поля.

График зависимости R_s от y показан на рис. 4. Мы видим, что для некоторого значения энергии взаимодействия ($y = 1{,}33$) фактор корреляции насыщения меняет знак. Это объясняет появление положительного эффекта с инверсией, поскольку y повышается с ростом концентрации. Количественное сравнение теории с опытом дает прекрасное согласование не только для эффекта насыщения, но и для поляризации, а также таких явлений, как двойное преломление в электрическом или магнитном поле [13, 14].

Тот факт, что эффект положительного диэлектрического насыщения без инверсии не зависит от концентрации, указывает на его внутримолекулярную природу.

Рассмотрим, например, молекулу 1,2-дихлорэтана  $\mathrm{H_2\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2}$; в ней имеются две полярные группы, которые могут вращаться около связи С—С. Однако имеет место не свободное, а заторможенное вращение, поскольку трансконфигурации (антипараллельные диполи) соответствует минимум потенциальной энергии. Такая система имеет сходство с комплексом двух молекул нитробензола с той, однако, разницей, что здесь сопряженные диполи находятся в пределах одной и той же молекулы. Вследствие этого уменьшение концентрации раствора не может оказать значительного влияния на энергию взаимодействия и не в состоянии привести к изменению знака Δε.

В молекулах гомологического ряда 1,*n*-дигалоидопроизводных алкилов расстояние между моментами связи C—Cl (или C—Br) увеличивается по мере возрастания числа атомов углерода в углеродной цепи. Поэтому важно было проследить, как влияет увеличение расстояния между группами C—Cl или, иными словами, уменьшение энергии взаимодействия между этими моментами на изменение знака Δε. С этой целью Хелковский [15] провел в нашем институте измерения величины Δε 1,*n*-дигалоидопроизводных этана, пропана, бутана и т. д. На рис. 5 показаны полученные им результаты в зависимости от числа *n* атомов углерода в молекуле.

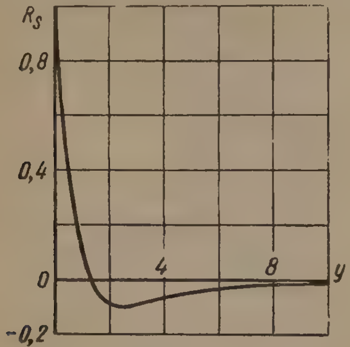


Рис. 4

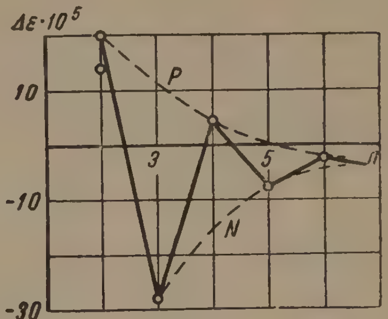


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость фактора корреляции от энергии взаимодействия диполей

Рис. 5. Зависимость эффекта насыщения Δε в 1, *n*-дихлоралкилах от числа *n* атомов углерода в цепи

Для последовательных значений *n* получается зигзагообразный ход Δε. Изменение знака Δε на отрицательный при переходе от $n = 2$ к $n = 3$ и опять на положительный для $n = 4$ и т. д. следует приписать геометрии связей атомов углерода, образующих между собой угол приблизительно 110°. Последнее обстоятельство приводит к тому, что в молекуле, содержащей два атома углерода, моменты связей C—Cl могут вращаться по отношению друг к другу по поверхностям сильно раскрытых конусов, обладающих общей осью (рис. 6). Привилегированной является для них антипараллельная конфигурация; в случае, если энергия взаимодействия достаточно велика, это приводит к изменению знака R_s (рис. 4) и к положительному эффекту насыщения.

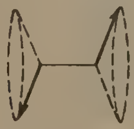


Рис. 6

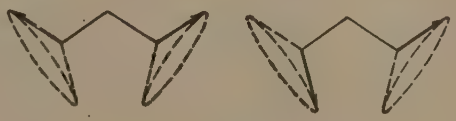


Рис. 7

Рис. 6. Расположение моментов связей C — Cl в молекуле 1,2-дихлорэтана

Рис. 7. Расположение моментов связей C — Cl в молекуле 1,3-дихлопропана

В молекуле с тремя атомами углерода дело обстоит иначе (рис. 7). Здесь оси раскрытых конусов, описываемых двумя связями C—Cl, образуют угол 110°, ввиду чего моменты связей C—Cl лишь очень слабо взаимодействуют, а конфигурация, в которой эти моменты были бы почти антипараллельны, мало вероятна. В результате этого получается отрицательный эффект насыщения.

В молекуле с четырьмя атомами углерода воспроизводится то же положение, что и для $n = 2$, с некоторой, однако, примесью конфигураций, аналогичных случаю $n = 3$. Здесь антипараллельная связь (рис. 8) слабее из-за более значительного расстояния между связями C—Cl, что приводит к более слабому положительному эффекту насыщения.

В молекулах с бо́льшим числом атомов углерода связь между моментами групп C—Cl слабее, и их пространственная конфигурация уже не влияет на знак эффекта насыщения, который, ввиду незначительной энергии взаимодействия, неизменно сохраняет отрицательное значение. Обе кривые, P и N, соответствующие молекулам с четным и нечетным числом атомов углерода, сходятся ниже оси абсцисс (рис. 5).

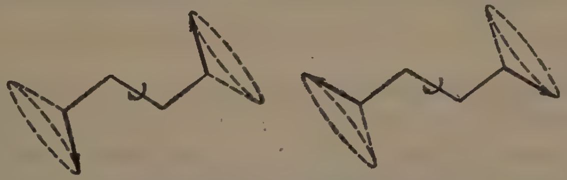


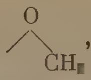
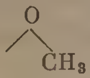
Рис. 8. Расположение моментов связей C — Cl в молекуле 1,4-дихлорбутана

Вышеуказанный «зигзагообразный ход» эффекта насыщения в зависимости от числа n получил подтверждение при измерении дипольного момента $\mu_{эксп}$ 1,n-дибромпроизводных алкилов и сравнении их с моментами ($\mu_{расч}$), вычисленными в предположении свободного вращения связей C—Br [16]. Разность $\mu_{расч} - \mu_{эксп}$ является в некоторой степени мерой взаимодействия между моментами обеих групп C—Br:

	$\mu_{эксп}$	$\mu_{расч}$	$\mu_{расч} - \mu_{эксп}$
1,2-дибромэтан	~0,9	1,99	1,1
1,3-дибромпропан	2,03	2,36	0,3
1,4-дибромбутан	2,00	2,67	0,7
1,5-дибромпентан	2,27	2,68	0,4
1,6-дибромгексан	2,40	2,68	0,3

Из приведенных данных видно, что взаимодействие между моментами групп C—Br для $n = 3$ так же мало, как и для больших значений n, тогда как для первых двух четных значений n оно очень велико. Этот факт находится в качественном согласии с ходом эффекта насыщения в зависимости от n (рис. 5). С целью показать, что основную роль в положительном эффекте насыщения без инверсии играет заторможенное вращение около связи C—C, Хелковский исследовал [15] эффект насыщения в 1,2-дихлорэтилене, где обе группы C—Cl соединены между собой двойной связью. Он нашел, что здесь эффект обладает нормальным, т. е. отрицательным, значением. Высказанные соображения находят подтверждение при криоскопических исследованиях [17].

Мы убедились также в том, что взаимодействие диполей C—Br, принадлежащих разным молекулам, не играет существенной роли, так как в монобромэтане C_2H_5Br эффект насыщения тоже отрицателен: $\Delta\varepsilon = -11 \cdot 10^{-5}$ для $E = 35$ kV см$^{-1}$.

Более или менее свободное вращение атомных групп в молекуле не способствует взаимодействию между молекулами в жидкостях. Это становится очевидным хотя бы на примере эфира, в котором зависимость диэлектрической поляризации от концентрации (например, в бензоле) не указывает на взаимодействие молекул; в соответствии с этим диэлектрическое насыщение отрицательно. Для подтверждения этого же положения можно сравнить эффект насыщения в нитробензоле с тем же эффектом в *о*-нитроанизоле. Молекула *о*-нитроанизола отличается от молекулы нитробензола тем, что содержит группу , которая, из-за стерических препятствий, может совершать колебания лишь около связи C—O. Ввиду присутствия этой группы образование временных комплексов из плоских молекул *о*-нитроанизола, как это имеет место в нитробензоле, затруднительно. По-видимому, именно это приводит к тому, что эффект насыщения, положительный в нитробензоле, получает отрицательное значение в *о*-нитроанизоле (ср. рис. 3). Сама по себе полярная группа  не в состоянии привести к положительному эффекту, ввиду того, что с соседним моментом $C—NO_2$ она образует угол, немного отличающийся от 90°.

В настоящее время имеется несколько методов теоретической трактовки диэлектрического насыщения в жидких диэлектриках. Некоторые из них, однако, приводят лишь к отрицательному эффекту [18, 19]. Наиболее общая теория была развита Бэкингемом [20], а также Келихом и мной [21] с учетом деформации молекул во внешнем электрическом поле. Применение этой теории к случаю заторможенного вращения отдельных групп в молекулах позволит произвести количественное сравнение с опытными данными.

Институт физики Польской Академии наук
Польская Народная Республика

Цитированная литература

1. Debye P., Marx Handbuch der Radiologie, 6, 633 (1925).
2. Debye P., Phys. Z., 36, 193 (1935).
3. Herveg J., Z. Phys., 3, 36 (1920).
4. Kautzsch F., Phys. Z. 29, 105 (1928).
5. Malsch J., Phys. Z., 29, 770 (1928).
6. Gundermann H., Ann. Phys., 6, 545 (1930).
7. Piekara A., Piękara B., Compt. rend. Acad. sci., 205, 852 (1936).
8. Piekara A., Łempiski A. (не опубликовано).
9. Piekara A., Chełkowski A., J. Chem. Phys., 25, 794 (1956).
10. Chełkowski A., J. Chem. Phys., 28, 1249 (1958).
11. Piekara A., Compt. rend. Acad. Sci., 204, 1106 (1937).
12. Piekara A., Proc. Roy. Soc., A., 172, 360 (1939).
13. Piekara A., Nature, 159, 337 (1947).
14. Piekara A., Acta phys. polon., 10, 37, 107 (1950).
15. Chełkowski A., Acta phys. polon. (1959) (в печати).
16. Smyth Ch. Ph., Dielectric Behavior and Structure.— Mc Graw-Hill. N. Y., 1955.
17. Piekara A., Chełkowski A., Kielich S., Z. phys. Chemie, (DDR), 206, 375 (1957).
18. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей.— М. — Л., 1945.
19. Ансельм А. Я., Ж. эксперим. и теор. физ., 14, 364 (1944).
20. Buckingham A. D., J. Chem. Phys., 25, 428 (1956).
21. Piekara A., Kielich S., Acta phys. polon., 17, 209 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

ЧАРЛЗ Ф. СМАЙС

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ, РАЗМЕРЫ И ФОРМА МОЛЕКУЛ*

Для расчета времени релаксации жидкого диэлектрика как целого и времен релаксации отдельных его молекул были использованы результаты многих измерений диэлектрической проницаемости и потерь при микроволновых частотах [1—3]. В настоящей статье подведен итог недавним работам, выполненным в лаборатории автора, по изучению связи между диэлектрической релаксацией, структурой и внутримолекулярными силами.

Если диэлектрик представляет собой разбавленный раствор полярных молекул в неполярном растворителе, то измеренное макроскопическое время релаксации можно рассматривать как молекулярное время релаксации. Если, однако, каждая полярная молекула непосредственно окружена другими полярными молекулами, то изменение локального поля, вызванное поворотом одной молекулы, повлечет за собой новую ориентацию соседних молекул и приведет к большему времени релаксации диэлектрика как целого, т. е. к большему макроскопическому времени релаксации.

До настоящего времени не было получено общего удовлетворительного соотношения между этими двумя временами релаксации, но из приближенного соотношения, выведенного Двайером и Саком [4] в Австралии и, независимо от них, Паулсом [5] в Принстоне, следует, что отношение макроскопического времени релаксации к микроскопическому лежит между 1 и 1,5. Эксперимент показал [6], что это отношение лежит внутри указанных пределов для большого числа молекул, расширение же этой области до 0,9÷2,0 включило бы большинство исследованных молекул. При приближенном рассмотрении времен релаксации в большинстве случаев можно, очевидно, пренебречь разницей между макроскопическими и молекулярными величинами, однако при детальном рассмотрении структурных эффектов следовало бы учитывать, насколько возможно, это различие.

Были исследованы пять гомологических рядов с более или менее гибкими молекулами. Объяснение экспериментальных данных для спиртов [7] осложняется релаксационным процессом, обусловленным, по-видимому, водородными связями; эта релаксация несколько затемняет высокочастотную область потерь, возникающую вследствие вращательной ориентации молекул. Для бромалкилов алифатических сложных эфиров ([1], p. 114—125), простых эфиров [8] и кетонов [8, 9] было найдено, что с увеличением длины цепочки времена релаксаций возрастают, хотя и с различными скоростями в разных рядах. Тот факт, что время релаксации может возрастать медленнее, чем это следует ожидать из возрастания вязкости, отчасти может быть обусловлен дипольной ориентацией, связанной с вращением цепочки вокруг связи С—С. Увеличение времени релаксации с ростом вязкости растворителя происходит несколько нерегулярно. Так, например, в бензоле времена релаксации больше, чем в растворе циклогексана, хотя вязкость циклогексана на 50% больше вязкости бензола ([1], р. 114—125).

---

* Перевод с английского Г. А. Липаевой.

Изучение жестких молекул позволяет избежать трудностей, связанных с возможностью дипольной ориентации вследствие внутримолекулярного вращения. В табл. 1 приведены значения вязкостей и времен релаксаций, рассчитанные ([1], р. 69, 70) из диэлектрических проницаемостей и потерь для жидкостей, состоящих из таких молекул. Хотя макроскопические времена релаксации τ_M адекватны для большинства рассматриваемых веществ молекулярным временам релаксации τ_μ, вычисленным по методу Паулса [5], и хотя расчет является приближенным, значения τ_μ дают несколько бо́льшие основания для обсуждения свойств молекул.

Молекулы пиридина и *s*-триоксана очень похожи друг на друга по размерам и форме, так же как и молекулы 2,4,6-триметилпиридина; эти жидкости имеют почти одинаковые вязкости [10]. Молекулярное время релаксации 2,4,6-триметилпиридина почти в шесть раз больше τ_μ пиридина при 20° и в пять раз больше при 60°, что обусловлено большими размерами молекул 2,4,6-триметилпиридина и плотной упаковкой треугольных «пластин», образованных его молекулами. У этих двух соединений момент молекулы лежит в плоскости кольца, а в *s*-триоксане и паральдегиде он перпендикулярен кольцу. Это различие порождает разницу в 64% во временах релаксации молекул сфероидального пиридина и триоксана при 60° и еще большую разницу для производных триметила. У паральдегида время релаксации больше, чем у 2,4,6-триметилпиридина в 2,5 раза при 20° и на 77% при 60°. Это, по-видимому, объясняется тем, что при ориентации в электрическом поле молекул паральдегида, имеющих треугольную форму, требуется большее смещение соседних молекул, чем в случае молекул 2,4,6-триметилпиридина, так как последние могут ориентироваться, поворачиваясь только в плоскости своего кольца.

Из табл. 1 видно, что в чистой жидкости время релаксации молекул и вязкость имеют тенденцию возрастать с увеличением размеров моле-

Таблица 1

Вязкости в cP (сантипуазах) и времена релаксации (10^{-11} сек)

Вещество	η	τ_M	τ_μ	Вещество	η	τ_M	τ_μ
При 20° C							
Бензол	0,65	...	...	Пиридин	0,95	0,74	0,53
CH_3	0,59	0,63	0,62	4-CH_3	0,94	1,33	0,97
1,2-$(CH_3)_2$	0,81	1,0	1,0	2,6-$(CH_3)_2$	0,87	2,32	1,79
C_2H_2	0,68	1,27	1,24	2,4,6-$(CH_3)_3$	0,98	4,03	3,8
$(CH_3)_2CH$	0,79	1,80	1,76	Нафталин	...	...	...
F	0,58	0,60	0,49	1-CH_3	3,10	5,57	5,53
Cl	0,80	1,11	0,90	1-Cl	3,10	5,57	5,33
Br	1,16	1,80	1,50	1-Br	4,98	9,34	7,68
J	1,62	2,76	2,39	Хинолин	3,95	4,45	3,30
CN	1,32	4,67	3,33	Изохинолин	4,4	7,32	5,48
NO_2	2,01	5,25	3,56				
При 60° C							
Пиридин	0,58	0,48	0,36	Нафталин	...	...	...
2,4,6-$(CH_3)_3$	0,58	2,33	1,82	1-CH_3	1,40	2,45	2,36
Триоксан	0,94	0,82	0,59	2-CH_3	1,26	3,32	3,25
Паральдегид	0,60	4,35	3,22	1-Cl	1,34	2,49	2,06
				1-Br	2,05	3,61	3,01
				1-NO_2	3,57	6,95	5,00

кулы, и что времена релаксации молекул растут с увеличением вязкости. Однако часто наблюдаются отклонения от этого правила. Несмотря на то что наличие метильной группы у кольца может не мешать движению молекулы в вязкой среде и может даже облегчить его, оно мешает вращению молекул при ориентации в поле и тем самым увеличивает время релаксации. Ориентация диполя в асимметричной молекуле может определить наиболее вероятное направление вращения молекулы и таким образом влиять на время релаксации. Если полярные молекулы окружены неполярными, на их времена релаксации влияет природа неполярных молекул, так же как вязкость жидкости в целом.

Другой подход к проблеме связи молекулярных характеристик, вязкости и времен релаксации иллюстрирован табл. 2, в которой сравниваются макроскопические (τ_M) и молекулярные (τ_μ) времена релаксации молекул, имеющих одинаковые размеры и форму.

Таблица 2

Влияние вязкости и внутреннего поля на времена релаксации

Вещество	t, °C	Постоянная вязкость			Постоянная температура			
		η	τ_M	τ_μ	t, °C	η	τ_μ	τ_μ/η
Толуол	20	0,59	0,65	0,64	20	0,59	0,64	1,09
α-Пиколин	46		0,93	0,70		0,81	0,95	1,17
γ-Пиколин	55		0,91	0,67		0,94	1,02	1,09
Этилбензол	20	0,68	1,17	1,17	20	0,68	1,17	1,72
2-Этилпиридин	45		1,04	0,79		0,93	1,13	1,21
4-Этилпиридин	33		1,53	1,16		1,03	1,64	1,59
п-Хлортолуол	38	0,72	2,05	1,64	20	0,89	2,06	2,31
					60	0,56	1,30	2,32
(В *п*-ксилоле)	11		2,15	2,15	20	0,64	1,95	3,00
					60	0,42	1,04	2,67
(В бензоле)	13		2,22	2,22	20	0,65	1,84	2,88
					60	0,39	1,03	2,45
(В *п*-дихлорбензоле)	60		1,56	1,56	60	0,72	1,56	2,17

Как правило, при постоянной вязкости значения τ_μ совпадают лучше, чем при постоянной температуре. Сравнение величин τ_μ при постоянной вязкости эквивалентно сравнению величин τ_μ/η при постоянной температуре. Для *п*-хлортолуола в растворе эти величины рассчитаны из вязкостей растворителей. Хорошее совпадение получается для триметилзамещенных соединений, а также для этилбензола и 4-этилпиридина.

Некоторые расхождения других величин могут возникать в результате неточного учета внутреннего поля и особенно вследствие неправильной оценки сил трения по макроскопической вязкости. Обычно принято, как и сделано выше, сравнивать времена релаксации в растворах с временами релаксации в чистой жидкости или в других растворителях, используя величины τ/η, предполагая при этом, что η равно вязкости растворителя. Если использовать взаимную вязкость [12] η_{AB} вместо вязкости растворителя, то можно ожидать лучшего совпадения.

Из табл. 3 видно, что результаты, полученные таким образом для трех видов молекул, очень хорошо согласуются (значения τ_μ/η для 2-метоксинафталина приведено для 80°; экстраполяция его до 22° должна дать более высокое значение, в лучшем согласии с величиной τ/η_{AB} для раствора при 22°). В последней графе дано для сравнения отношение времени релаксации к вязкости растворителя.

Недавно были измерены [13] времена релаксации для бензольных и диоксальных растворов семи больших «плоских» молекул: аценафтенхинона, ацеплоадилена, антрена, флюоренона, фенантренхинона и двух порфиразинов. Времена релаксации у шести из этих семи молекул имели значения, которые следовало ожидать на основании данных, полученных для несколько меньших «жестких» молекул. Однако эти значения были, как это обычно наблюдается, меньше, чем следует из теории Дебая при использовании величины макроскопической вязкости вместо коэффициента внутреннего трения. Два порфиразина были выбраны, чтобы выяснить, приводят ли их большие, по сравнению с молекулами растворителя, размеры, к уменьшению отклонения от дебаевского поведения, которое обычно наблюдается для малых молекул.

Таблица 3

Вещество и температура	τ_{μ}/η	τ/η_{AB}	τ/η_1
n-Диметоксибензол при 60°	0,64	0,66	1,17
1-Метоксинафталин при 22°	1,84	1,88	3,78
2-Метоксинафталин при 22°	0,90*	1,12	2,37

* При 80°.

Результаты измерений Микинса [14], опубликованные после окончания настоящей работы, показывают, что если молекулы растворяемого вещества по крайней мере в три раза больше молекул растворителя, то поведение раствора хорошо описывается дебаевским уравнением, записанным в форме

$$T = 3V\eta/kT,$$

где V — ван-дер-ваальсовский объем молекул растворяемого вещества, рассчитанный как аддитивная величина. За исключением порфиразина, молекулы растворенного вещества имели объемы, немного бо́льшие, чем удвоенные объемы молекул растворителя, например молекула антрена — $184 \cdot 10^{-24}$ см^3, фенантренхинона — $188 \cdot 10^{-24}$ см^3 и бензола — $84 \times \times 10^{-24}$ см^3. При использовании этих объемов расчет дает следующие времена релаксации при 20°: $86 \cdot 10^{-12}$ сек для антрена и $88 \cdot 10^{-12}$ сек для фенантренхинона, что значительно больше, чем наблюдаемые величины: $25 \cdot 10^{-12}$ и $31 \cdot 10^{-12}$ сек, соответственно. Эти отклонения и отклонения для остальных перечисленных молекул имеют сходство с расхождениями, найденными Миниксом для других растворов приблизительно при тех же отношениях молекулярных объемов растворяемого вещества и растворителя.

Объем молекулы порфиразина, не содержащей металла, по расчетам равен $881 \cdot 10^{-24}$ см^3, что приблизительно в 10,5 раза больше объема молекулы растворителя. Это дает время релаксации $410 \cdot 10^{-12}$ сек, которое значительно лучше совпадает с экспериментальным временем $302 \cdot 10^{-12}$ сек, чем любое время релаксации, вычисленное для меньших молекул, что хорошо согласуется с заключениями Микинса. Молекула ферропорфиразина имеет почти такой же объем, как молекула порфиразина, не содержащая металла, но ее дипольный момент перпендикулярен к плоскости молекулы, а не параллелен ей. Так как объем тот же самый, то согласно простому дебаевскому уравнению следовало бы иметь то же самое время релаксации, однако экспериментальное значение в $2^1/_3$ раза больше; по той же самой причине, которая обсуждалась ранее, время релаксации паральдегида в 2,5 раза больше времени релаксации 2,4,6-триметилпиридина.

Итак, времена релаксации молекул, по крайней мере в три раза бо́льших молекул окружения, могут быть приблизительно пропорциональны макроскопической вязкости, как это было ранее найдено для протеиновых растворов. Однако при этом необходимо учитывать дипольное направление внутри молекулы и ее форму. Для растворов больших молекул использование взаимной вязкости вместо макроскопической приводит к значительно худшему согласию, хотя такая замена использовалась для уменьшения расхождений между теоретическим и экспериментальным значениями для некоторых растворов меньших молекул.

Несмотря на то, что часто имеет место приближенная пропорциональность между молекулярным временем релаксации и макроскопической вязкостью жидкости, времена релаксации малых молекул обычно бывают значительно меньше значений, рассчитанных из вязкости и молекулярных радиусов. Это, вероятно, происходит потому, что при ориентации диполей требуется меньший поворот молекул, чем поворот в вязком потоке. Мы использовали дебаевское уравнение для расчета коэффициента внутреннего трения или микроскопической вязкости по молекулярному времени релаксации почти сферических молекул четырехзамещенного метана, радиус которого был известен [15]. Полученные таким образом величины для некоторых жидкостей составляют только 0,008÷0,06 от макроскопической вязкости, и трудно установить параллелизм между коэффициентом внутреннего трения и макроскопической вязкостью. В самом деле, для двух кристаллических твердых тел — *t*-бутилхлорида и дибромдихлорметана [16]—кажущийся коэффициент внутреннего трения меньше, чем коэффициент трения этого вещества в жидком состоянии [15].

Ввиду малых размеров молекулы аммиака и наличия водородных связей в этой жидкости ее поведение вряд ли может быть описано простыми дебаевскими соотношениями. Принимая во внимание близкие размеры и свойства молекул жидкого аммиака и воды, а также наличие водородных связей в них, естественно сравнить времена релаксации жидкого аммиака [17] и воды ([1], р. 128). Макроскопическое время релаксации аммиака при —40° $1{,}3 \cdot 10^{-12}$ сек значительно меньше времени релаксации для воды, равного $17{,}9 \cdot 10^{-12}$ сек при 0°. Однако значительно более низкая точка кипения аммиака (—33,4°, по сравнению со 100° для воды), а также различие в других физических свойствах, показывает, что водородная связь в жидком аммиаке слабее, чем в воде, и, следовательно, его молекулы встречают меньшие препятствия при ориентации. Вязкость воды при 0° равна 1,79 сР, а аммиака 0,266 сР при —33,5°, и отношение вязкостей равно 7, в то время как соответствующее отношение времен релаксации равно 17,9 : 1,2, или 15 : 1. Однако, если сравнить значения, полученные при экстраполяции к точкам кипения обеих жидкостей, отношение вязкостей будет равно $0{,}381 : 0{,}266 = 1{,}43$, отношение времен релаксации равно $2{,}1 \cdot 10^{-12} : 1{,}2 \times 10^{-12} = 1{,}8$; в точке кипения τ отношение τ/η равно для воды $5{,}5 \times 10^{-12}$, а для жидкого аммиака — $4{,}5 \cdot 10^{-12}$ сек.

Определенное нами приближенно время релаксации водонасыщенного бензола при 22° равно $1 \cdot 10^{-12}$ сек. Это значение времени релаксации для воды, где, по-видимому, отсутствуют водородные связи, неотличимо от времени релаксации жидкого аммиака вблизи точки кипения. Время релаксации *t*-бутилхлорида (в растворе), который имеет приблизительно в шесть раз больший молекулярный объем, чем вода, в 1,3÷3 раза больше, чем для воды в бензоле. Значительно меньшее время релаксации жидкого аммиака по сравнению с водой связано с наличием более слабых водородных связей, тогда как меньшие размеры его молекулы объясняют его малое время релаксации по сравнению с временем релаксации большинства других измеренных веществ. Эффект молекулярной инверсии, который должен был бы смазаться внутримолекулярными силами в жидкости, не сказывается на значениях этих времен релаксации.

Для изучения малых молекул и молекул, обладающих внутримолекулярными вращающимися группами, очевидно, необходимо проводить измерения в области миллиметровых волн. Когда была предпринята работа, результаты которой здесь приводятся, не было еще стандартных генераторов для работы в области 100 000 MHz.

Необходимо было поэтому использовать кристаллический умножитель частоты в сочетании с генератором более низких частот. Диэлектрическая проницаемость и потери этилбензола, *n*-хлортолуола, хлорбензола, 6-метилхинолина и 8-метилхинолина были измерены при 3,1 мм [18], и эти результаты были оценены при помощи данных для этих соединений, полученных при бóльших длинах волн.

Таблица 4

Диэлектрическая проницаемость и потери производных бензола и хинолина при 3,1 мм

Вещество	ε_∞	ε'		ε''	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
Этилбензол	2,26	2,25	2,27	<0,05	0,02
n-Хлортолуол	2,56	2,54	2,58	0,44	0,24
Хлорбензол	2,56	2,56	2,62	0,55	0,43
6-Метилхинолин	2,97	2,91	2,98	0,34	0,12
8-Метилхинолин	2,82	2,80	2,83	0,18	0,08

Табл. 4 содержит экспериментальные и вычисленные значения диэлектрической проницаемости и потерь при 3,1 мм, а также значения оптической диэлектрической проницаемости ε_∞ для каждого соединения, полученные графически.

Измеренные диэлектрические проницаемости близки к рассчитанным значениям, но немного меньше их, тогда как экспериментальные потери значительно больше вычисленных величин, что зависит от разности между статической и оптической диэлектрическими проницаемостями, критической длины волны и параметра распределения данного соединения. Так как неопределенность в этих величинах может объяснить ошибку не более чем в 20%, то расхождения в табл. 4 нельзя приписывать экспериментальным ошибкам. Это наводит на мысль, что существует область более высокочастотной абсорбции. Об этом же свидетельствуют измерения Полея [19] моногалогенных бензолов при более низких частотах. Однако для подтверждения этого предположения необходимы дальнейшие исследования, особенно в более коротковолновой области.

Интересно отметить, что диэлектрическая проницаемость при 3,1 мм приблизительно совпадает с оптической проницаемостью этих соединений. Крутой спад дуги в этой области делает это возможным, несмотря на отклонение точек при 3,1 мм от величин, предсказанных обсужденными выше формулами Дебая или К. Коула и Р. Коула. Следовательно, измеренная диэлектрическая проницаемость при 3,1 мм может быть очень полезна для точного нахождения места пересечения дуги К. Коула и Р. Коула с осью в высокочастотной области. Это можно сделать особенно точно для неассоциированных жидкостей, имеющих большие критические длины волн, где различие в значениях малых потерь будет слабо влиять на форму дуги.

По данным многих исследователей были построены [18] дуги К. Коула и Р. Коула для воды и метилового спирта. Как и в опубликованной ранее работе ([1], р. 127), было найдено, что данные для диэлектрической дисперсии воды хорошо ложатся на полуокружность без распределения времен релаксации, причем точка 3,1 мм дает критическую длину волны, равную 1,88 см, что хорошо согласуется с принятым в работе [23] значением 1,78±0,03 см. Высокое значение ε_∞ (6,0), определенное по полуокружности, хорошо совпадает с величинами 5,5÷6,2, найденными по полуокружности в работе ([1], р. 127), и не противоречит предположению о значительной абсорбции в области более коротких длин волн. Для метилового спирта при 3,1 мм наблюдается заметное отклонение от дуги, а в случае этилового спирта и *n*-октилового спирта наблюдаются даже бо́льшие отклонения.

Если, наряду с другими данными, воспользоваться значениями диэлектрических проницаемостей этилового и *n*-октилового спиртов при 3,1 мм и построить графики зависимостей ε' от $\varepsilon''\omega$ и от ε''/ω, то получим ломаные прямые, характеризующие различные области высокочастотной дисперсии, причем отрезки прямых различных дисперсионных областей искривляются на своих низкочастотных концах. Для этилового спирта наклон этой прямой дает для второй высокочастотной абсорбционной области время релаксации $3{,}0 \cdot 10^{-12}$ сек, а для *n*-октилового спирта — для третьей абсорбционной области — $2{,}6 \cdot 10^{-12}$ сек, что находится в хорошем согласии с величиной 0,47 см, данной Бро [20]. Эти значения резко отличаются от значений времен релаксации для первых абсорбционных областей: $145 \cdot 10^{-12}$ сек для этилового спирта и $1{,}6 \cdot 10^{-9}$ сек для *n*-октилового спирта.

Такое различие дисперсионных областей у спиртов обусловлено отчасти влиянием водородной связи, отчасти, очевидно, каким-то высокочастотным внутримолекулярным движением. Были исследованы также растворы, содержащие бензольные или нафталиновые кольца с подвижными полярными группами, такими как CH_3O—, —CH_2Cl и NH_2. Времена релаксации, определенные по данным измерений при 1,2 и 3,2 см, доказывают наличие двух перекрывающихся абсорбционных областей, которые можно точно разделить, только имея данные измерений в области более коротких длин волн.

Принстонский университет
США

Цитированная литература

1. Smyth C. F., Dielectric Behavior and Structure, Chap. IV.— McGraw — Hill Book Co, N. Y., 1955.
2. Smyth C. P., Proc. Nat. Acad. Sci., 42, 234 (1956).
3. Petro A. J., Pitt D. A., Tables of Dielectric Constants Dipole Moments and Dielectric Relaxation Times, in «Digest of the Literature on Dielectrics», Nat. Acad. Sci.— Nat. Research Council, Chap. II.— Wachington, 1957.
4. O'Dwyer J. J., Sack R. A., Austr. J. Sci. Res. A, 5, 647 (1952).
5. Powles J. G., J. Chem. Phys., 21, 633 (1953).
6. Miller R. C., Smyth C. P., J. Amer. Chem. Soc., 79, 3310 (1957).
7. Smyth C. P., см [1], стр. 105; Hassion F. X., Cole R. H., J. Chem. Phys., 23, 1756 (1955).
8. Rathmann G. B., Curtis A. J., McGeer P. L., Smyth C. P., J. Chem. Phys., 25, 413 (1956).
9. Calderwood J. H., Smyth C. P., J. Amer. Chem. Soc., 78, 1295 (1956).
10. Miller R. C., Smyth C. P., J. Phys. Chem., 60, 1354 (1956).
11. Petro A. J., Smyth C. P., J. Amer. Chem. Soc., 79, 6142 (1957).
12. Hill N. E., Proc. Phys. Soc. B, 67, 149 (1954).
13. Pitt D. A., Smyth C. P. (в печати).
14. Meakins R. J., Trans. Faraday Soc., 54, 1160 (1958).
15. Smyth C. P., J. Phys. Chem., 58, 580 (1954).
16. Powles J. G., Williams D. E., Smyth C. P., J. Chem. Phys., 21, 136 (1953); Williams D. E., Ph. D. Thesis.— Princeton University, 1956.
17. Fish K., Miller R. C., Smyth C. P. (в печати).
18. Rampolla R. W., Miller R. C., Smyth C. P. (в печати).
19. Poley J. P., Thesis.— Delft, 1955.
20. Brot P. C., Thesis.— L'Université de Paris, 1956.

ДИСКУССИЯ

Г. И. Сканави (по докладам Р. Коула; М. Мага и К. Бро; А. Пекара).— Мне было очень интересно прослушать доклады на этом заседании. Все три доклада оказались весьма содержательными. Но мне хочется подчеркнуть и сожаление, которое я испытал и сейчас, слушая доклад проф. Коула, и раньше, читая его статьи. Известно, что как раз именно братья Коул впервые предложили метод описания экспериментальных данных, пользуясь которым можно получить функцию распределения диполей в том или другом веществе.

Эта работа очень плодотворна, и результаты ее широко применяются в течение многих лет. Но очень жаль, что в этих работах получаемая функция распределения не связывается с определенными физическими представлениями в каждом конкретном случае, хотя понятно, что это трудно сделать, и естественно, что этот вопрос в каждом отдельном случае требует особого рассмотрения.

Вместе с тем очень сильно подкупает в докладе проф. Коула то, что экспериментальные данные, по-видимому, вполне надежны, и поэтому хотя интервалы частот достаточно велики и температуры очень низки, совершенно нет никаких оснований сомневаться в том, что действительно получаются кривые, правильно отражающие свойства исследуемых веществ.

Наибольший интерес в настоящее время представляют работы Коула и Дэвидсона и некоторые другие. Хотелось бы, чтобы авторы этих работ дали некоторые физические представления, связанные с их интересными результатами, касающимися асимметричной функции распределения диполей, получающейся из экспериментальных данных для некоторых органических соединений.

Что касается доклада проф. Мага, которому мы, так же как и проф. Коулу, приносим большую благодарность за интересный доклад, то мне хочется заметить, что здесь проф. Мага высказал интересное соображение относительно тех физических представлений, которые он связывает с различными областями дисперсии.

По поводу доклада проф. Пекара прежде всего надо подчеркнуть, что этими вопросами в лаборатории проф. Пекара занимаются очень давно и там получено много существенных результатов. К сожалению, как я понял сейчас из ответов проф. Пекара, однозначно определить изменение диэлектрической проницамости различных жидкостей в сильных полях пока не удается из-за методических затруднений. Особое значение имеет вопрос о диэлектрической проницаемости растворов в сильных полях. Будем надеяться, что в ближайшем времени этот вопрос получит ответ в работах лаборатории проф. Пекара.

Э. М. Фрадкина.— Из прослушанных докладов видно, что авторы уделяют большое внимание вопросу о вращательных колебаниях молекул. До сих пор при учете вращательных колебаний не принималась во внимание инерция молекул. В частности, Дебай, рассматривая поведение частиц с дипольным моментом μ во внешнем электрическом поле F, считал, что сила, действующая со стороны поля $\mu F \sin\vartheta$, уравновешивается силой трения $\rho\dot{\vartheta}$, т. е.

$$\rho\dot{\vartheta} = -\mu F \sin\vartheta,$$

при этом он не принимал во внимание инерции частиц $I\ddot{\vartheta}$, которая будет все больше проявляться при увеличении частоты внешнего поля.

Первая попытка учета инерции при вращательных колебаниях дипольных частиц была сделана ленинградскими авторами Дмитриевым и Гуревичем в 1946 г. Но в работе делается ряд допущений, которые ограничивают ее выводы на случай весьма малых концентраций.

Если написать уравнение движения дипольных частиц в виде

$$I\ddot{\vartheta} = -\rho\dot{\vartheta} - \mu F^* \sin\vartheta,$$

где F^* — поле, действующее на частицу, то оно позволит установить связь между ϑ и μ, которая используется в статистической задаче определения $\bar{\mu}$ в направлении поля F и, вслед за тем, из уравнения $\mu = \alpha F$ позволит определить поляризуемость частиц α.

Если теперь воспользоваться не формулой Клаузиуса-Мосотти, применение которой ограничено областью малых концентраций, а бесспорным уравнением Максвелла

$$\varepsilon = 1 + 4\pi N\alpha,$$

то получим выражение для макроскопического значения диэлектрической проницаемости среды ε.

Вопросом о величине действующего поля занимался ряд авторов, в частности проф. Пекара, в 1932 г. Но полученные им результаты оказались, на мой взгляд, несколько ниже, чем следовало ожидать. Так, максимальная поправка φ в формуле

$$F^* = F(1 + \varphi)$$

не превышает 0,1 f, где f — объемная концентрация частиц.

Я воспользовалась для действующего поля выражением

$$F^* = \frac{F}{(1-f)^{2/3}}$$

и получила уравнения для ε' и ε'', похожие на дебаевские; однако полоса дисперсии оказалась сдвинутой в сторону более высоких частот.

Так, если в формулы Дебая подставить значение $a = 2 \cdot 10^{-8}$ см и $\eta = 0{,}01$, что соответствует данным для воды, то получим полосу дисперсии в метровом диапазоне, в то время как полученная из опыта критическая длина волны для воды $\lambda_0 = 1{,}6$ см. Подсчет по полученным мною формулам дает полосу дисперсии в сантиметровом диапазоне, что лучше согласуется с экспериментальными данными.

Мне представляются весьма интересными доложенные здесь исследования проф. Пекара по обнаруженному им положительному эффекту насыщения. Было бы весьма желательно продолжить эти исследования и произвести расчет для воды. В частности, это представляет большой интерес для теории растворов электролитов, где экспериментальные данные не согласуются друг с другом. Так, мною были получены значения диэлектрической проницаемости, бо́льшие, чем у воды, и значительно бо́льшие, чем это вытекает из теории Дебая-Фалькенгагена. Я буду очень рада, если это удастся объяснить при помощи соображений, высказанных здесь проф. Пекара.

Р. Л. Мюллер.— В докладах проф. Коула и проф. Мага шла речь об интересных явлениях и, в частности, о том, что при повышенных частотах наблюдается выключение вращательного движения молекул спиртов и некоторых других органических соединений. Мне кажется, что выключение вращательного движения молекул при высоких частотах должно сопровождаться хотя бы частичным выключением вращательных колебаний. Это обстоятельство должно сказываться на поведении теплоемкости рассматриваемых соединений.

М. Мага.— По поводу выступления проф. Мюллера я хочу сделать следующее замечание: необходимо различать вращательные колебания и просто вращение молекул. Вращение молекул исчезает при частотах, соответствующих длине волны в 1 см или 8 мм, тогда как вращательное колебание в этом случае остается. Согласно опытам проф. Эрерра, в исследованных нами алкоголях дисперсия вращательных колебаний находится в области 100 μ. Проф. Эрерра докладывал свои результаты в Советском Союзе, если я не ошибаюсь, в 1936—1937 гг.

Много лет назад Рубенс и Ладенбург, исследуя инфракрасный спектр поглощения воды, обнаружили полосу поглощения в области 500—700 см$^{-1}$. Однако авторы не смогли тогда интерпретировать полученные результаты. В 1935—1936 гг. доктор Боля в Италии и я во Франции исследовали диффузионные спектры воды и обнаружили рамановские линии на частотах, равных частоте инфракрасной абсорбции в опытах Рубенса и Ладенбурга. Затем мы измерили смещения этих частот у изотопных молекул и установили, что эти смещения не соответствуют колебаниям молекул друг относительно друга. Иными словами, мы установили, что в этом случае речь должна идти о вращательных колебаниях молекулы. Первая и вторая степени свободы были очень четкими, третью степень обнаружил доктор Боля; я же ее не нашел. В воде первая и вторая степени соответствуют частотам 700 см$^{-1}$ и 500 см$^{-1}$, третья — 60 см$^{-1}$.

Таким образом, в наших опытах по исследованию диэлектрической дисперсии исчезает не вращательное колебание, а вращательное движение. Именно это я и хотел подчеркнуть еще раз.

В. И. Оделевский.— Я должен отметить, что доклад проф. Мага и доклад проф. Пекара представляют большой интерес. Доклад проф. Пекара понравился мне тем, что он внес живую физическую струю в такой вопрос, как зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля в жидкостях. Обнаруженный автором положительный эффект — чрезвычайно интересная вещь; весьма ценно, что автору удалось связать этот эффект с особенностями строения молекул.

В отношении доклада проф. Мага я хочу сказать следующее. Трудно себе представить, каким образом в структуре льда молекула может повернуться и принять какое-то новое положение. Известно, что в структуре льда молекула воды довольно крепко соединена водородными связями с четырьмя другими молекулами. По этой причине молекула воды имеет только одно единственное положение — положение равновесия, и представить себе иное положение совершенно невозможно.

В противоположность проф. Мага я считаю, что высокая диэлектрическая проницаемость льда должна быть связана не с поворотом молекулы как целого, а с процессом «передачи протона» в водородных связях. Проф. Мага считает опровергнутым представление о существовании процесса «передачи протона» в водородных связях; он аргументирует это тем, что а) энергия вырывания протона велика — около 40 ккал на моль, б) процесс передачи протона не был обнаружен при исследовании реакций некоторых сложных молекул изотопным методом.

Нам представляется, что такая позиция не является обоснованной, так как без привлечения представлений о передаче протона весьма трудно обойтись при объяснении высокой диэлектрической проницаемости; кроме того, именно эстафетной передачей протона объясняется аномальная подвижность гидроксония $(H_3O)^+$ в водных растворах. При отрицании возможности перехода протонов нельзя объяснить данные нейтронографии, согласно которым в структуре воды имеются две близко расположенные позиции протонов на расстоянии примерно 0,4 Å.

В качестве более сложного примера укажу на протонные сегнетоэлектрики — сегнетову соль, KH_2PO_4 и др., в теории которых процесс передачи протонов играет основную роль. Если даже допустить, что теория эта неверна и повороты моментов не связаны с передачей протонов, то нельзя будет объяснить чрезвычайно сильное повышение температуры Кюри при замещении водорода на дейтерий в KH_2PO_4.

Далее, насколько я понимаю, высокая энергия вырывания протона найдена не для перехода протона из одной молекулы в другую в конденсированной фазе, а для выхода протона из молекулы в свободное пространство; это совершенно различные энергии, хотя бы потому, что действие дипольных сил в конденсированной полярной фазе приводит к «вытаскиванию» протона в поверхностную зону полярной молекулы, и энергетический барьер сильно снижается.

В выступлении проф. Мага проскользнула также мысль, что существует изолированный протон. Физически это совершенно непонятно, так как изолированный протон, имея практически нулевой радиус, неизбежно должен втягиваться в молекулу воды. Таким образом, совокупность фактов свидетельствует о существовании процесса передачи протонов в воде, спиртах и ряде других соединений.

М. Мага.— В. И. Оделевский меня понял так, будто бы я утверждал, что существует свободный протон; это значит, что я неудачно изложил свою мысль.С тех пор, как нашли спектр $(H_3O)^+$, о свободном протоне не может быть и речи.

Я считаю лишь, что в настоящем случае речь должна идти о двух различных типах явлений. Один из них состоит в следующем. Если имеется протон, молекула воды и еще одна молекула воды, то тогда может произойти передача протона от первой молекулы, где он образовывал водородную связь, ко второй, с образованием также водородной связи. Это и есть то, что называется передачей протона. Но во льду таких протонов H^+ меньше, чем в воде; поэтому мы должны рассматривать процесс релаксации молекул воды без привлечения H^+ и без механизма образования $(H_3O)^+$.

Есть много опытов, доказывающих отсутствие передачи атома H, причем один из самых красивых был поставлен в Советском Союзе Григоровым и Маклуховым, которые изучали передачу водорода в сильно ассоциирующейся системе гидрохинон — хинон. Авторы обнаружили, что обмен может происходить только при добавлении к воде кислоты. По-моему, это очень эффектный опыт; он показывает различие передачи через протон и через ковалентно-связанный водород. Ту же мысль подтверждает и равенство скорости диффузии D_2O^{16} и H_2O^{18}, что должно означать, что молекула воды диффундирует как целое.

Второй вопрос — это вопрос ориентации. Энергия, необходимая для ориентации молекулы воды, т. е. энергия активации, очень велика — 12 ккал $моль^{-1}$. Это одна из самых больших активационных энергий для малых молекул при диэлектрической дисперсии. В настоящее время трудно сказать, каково второе положение молекулы воды. Однако В. И. Оделевский правильно заметил, что во льду существуют два положения молекулы воды, потому что из энтропии и из данных молекулярной спектроскопии вытекает, что положение молекул воды неоднородно во всей структуре льда. В. И Оделевский говорит. что перескакивают протоны, а я говорю, что часть молекул воды может быть повернута в одну сторону, а часть—в другую. Статический эффект тот же самый. Замечу, что модель ориентационной поляризации льда была развита несколько лет назад Паульсом.

Ю. Л. Хаит (по докладам Р. Коула; М. Мага и К. Бро; Ч. Ф. Смайса; Г. И. Сканави).— Я хотел бы сделать некоторые замечания. Первое замечание касается трудностей, которые возникают при объяснении температурных зависимостей времен релаксации. Этот вопрос обсуждался в докладах Р. Коула, Г. И. Сканави и М. Мага.

Исходя из общих статистико-термодинамических и кинетических соображений, нами предложена следующая формула для времен релаксации:

$$\tau_l = \frac{l^3\hbar}{d^3kT} e\left(\frac{\Delta}{kT}\right) \operatorname{sh}^{-1}\left(\frac{\bar{u}_0 l^3}{kT}\right);$$

эта формула, как нам кажется, дает некоторые новые возможности для объяснения температурной зависимости времен релаксации при низких и высоких температурах, а также скачка в величине времени релаксации при кристаллизации воды, о котором говорил проф. Мага.

Ввиду того что l зависит от температуры и находится как под экспонентой, так и перед экспонентой, температурная зависимость времени релаксации оказывается более сложной, чем это обычно предполагается.

Асимметрическая функция, предложенная проф. Сканави, вероятно, является более предпочтительной, нежели выход, предложенный проф. Коулом, так как статистический характер функции распределения позволяет распространить ее корректным образом на низкие температуры. Формула, предложенная проф. Коулом, вызывает некоторые сомнения, потому что несколько произвольная запись этой формулы не имеет того прозрачного физического смысла, как функция распределения, предложенная проф. Сканави.

Следующее замечание состоит в том, что, по-видимому, при низких температурах, как это следует из общих принципов статистической термодинамики, нельзя применять детальные модельные предположения, так как становятся существенными коллективные квантовые эффекты, которые определяются квантово-статистическими закономерностями и нельзя индивидуализировать отдельные частицы. Поэтому модельные представления проф. Смайса не могут быть перенесены на низкие температуры в конденсированных средах.

Последнее замечание. Нами было показано, что диэлектрические потери, обусловленные движением ионов молекул и т. д., можно оценить по формуле:

$$\Delta\psi_l \approx \frac{\Delta_l C}{\omega a^3 \tau_l},$$

где C — концентрация частиц, ответственных за данный процесс рассеяния энергии, например, слабо связанных ионов и т. д.

Аналогичная формула может быть записана и для релаксационных потерь при упругих механических воздействиях. В этом случае

$$\Delta\psi_y = -\frac{\Delta_y}{d^3 \omega \tau_\sigma},$$

где τ_σ определяется подобно τ_l, но с заменой U_0 на плотность упругой энергии.

Если воспользоваться такими механическими воздействиями, при которых объемная плотность упругой энергии равна объемной плотности электрической энергии, причем частоты механического и электрического воздействий также совпадают, то, измерив при одних и тех же условиях механические и электрические потери, можно определить C — относительную концентрацию ионов или других частиц, ответственных за электрические потери в веществе.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

К. В. БЁР

НЕОДНОРОДНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯ И ПЛОТНОСТИ ТОКА В МОНОКРИСТАЛЛАХ CdS*

Можно показать, что распределение поля и плотности тока в монокристаллах CdS в значительной степени неоднородно. Эта неоднородность может вызываться различными причинами: 1) граничным слоем у контакта металла с полупроводником; 2) областями различной проводимости внутри кристалла; 3) пространственным электронным зарядом внутри кристалла.

В последующем изложении мы не будем останавливаться на известном эффекте граничного слоя у контакта [1].

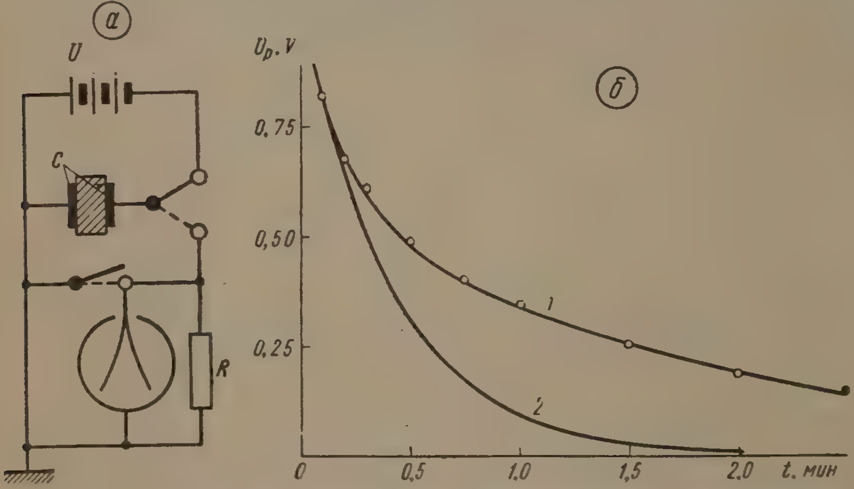


Рис. 1. *а* — Схема для определения диэлектрического последействия; *б*: *1* — затухание напряжения поляризации; *2* — экспоненциальное затухание

В слабых полях области различной проводимости определяют распределение поля и плотности тока в кристалле. Причина образования таких областей в процессе изготовления кристалла здесь рассматриваться не будет. Мы хотим лишь показать, по каким признакам можно установить наличие неоднородности материала и какими экспериментальными методами они могут быть подробно исследованы.

Указание на существование таких областей различной проводимости дают диэлектрические последействия. Пусть монокристалл CdS исследуется в качестве диэлектрика в конденсаторе, который заряжается от источника постоянного тока, тогда ток разрядки через не очень высокое разрядное сопротивление R течет значительно медленнее, чем можно ожидать из подсчета RC, где емкость C найдена из геометрии конденсатора и известной диэлектрической постоянной CdS. Кроме того, временной ход затухания не следует простому экспоненциальному закону (рис.1).

---

* Перевод с немецкого Л. А. Сорокиной.

Диэлектрическое последействие можно легко объяснить [2], если принять, что кристалл состоит из областей различной проводимости. При прохождении тока на граничных поверхностях между областями повышенной и пониженной проводимости будут образовываться пространственные заряды. По окончании прохождения тока заряды разрушаются, причем разряд следует не только через разрядное сопротивление R, но и через сопротивление ряда кристаллических областей.

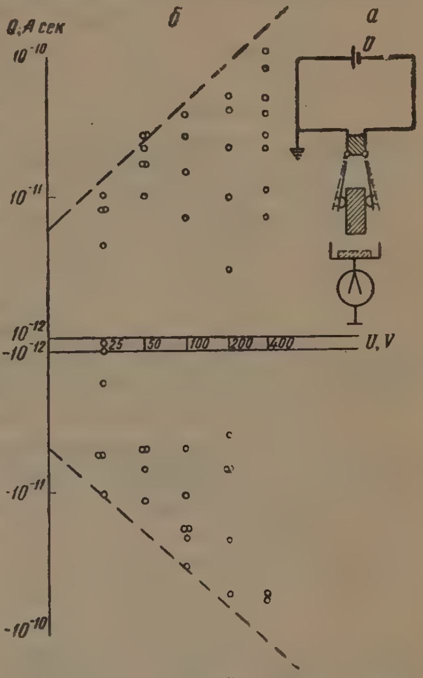


Рис. 2. *а* — устройство для измерения электростатического заряда после прохождения тока через кристалл CdS; *б* — электростатический заряд на монокристалле CdS как функция приложенного к контактам напряжения

Пространственные заряды на границах между областями повышенной и пониженной проводимости будут положительными или отрицательными в зависимости от направления действующего поля. Сумма этих зарядов в целом не исчезает вследствие несимметричного геометрического распределения, что приводит к электростатической зарядке кристалла по сравнению с окружающей средой [3] (рис. 2).

Величина измеряемого заряда увеличивается с ростом приложенного напряжения соответственно увеличению пространственного заряда с ростом тока. Большой разброс значений величины и полярности заряда объясняется различным от измерения к измерению положением кристалла в держателе-контакте, благодаря чему в заполненном полем пространстве между контактами лежат каждый раз различные области.

Существование большого числа различных областей довольно убедительно объясняется распадом внутреннего пространственного заряда. Это особенно отчетливо наблюдается, если после снятия напряжения заряды, расположенные на металлических обкладках конденсатора, снять путем кратковременного короткого замыкания, а затем проследить установление во времени индуцированной разности потенциалов на металлических обкладках за счет выравнивания просранственных зарядов. Выравнивание пространственных зарядов протекает с различной постоянной времени в зависимости от проводимости и геометрии областей, так что на внешних электродах может преобладать то та, то другая полярность. Процесс установления индуцированной разности потенциалов на электродах качественно и количественно зависит от распределения различных проводящих областей, что связано непосредственно с природой кристалла (рис. 3).

Указания на областную структуру CdS получены также при исследовании спектрального распределения фототока, которое довольно значительно различается для различных областей одного и того же кристалла. На рис. 4 показано спектральное распределение фототока многократно расколотого кристалла [4].

Из приведенных до сих пор экспериментов еще нельзя сделать вывод, насколько области, определяющие фототок, соответствуют тем, которые влияют на темновой ток и ведут к диэлектрическому последействию и к электростатической зарядке. Все же можно показать, что в сильных полях, когда в областях малой проводимости начинается электрическое возбуждение, наступает изменение областной структуры.

Изменение областной структуры при высоких полях характеризуется значительными колебаниями тока [5], возрастающими с увеличением напряженности поля. Эти колебания можно легко объяснить, если принять, что при включении внешнего поля распределение поля в основном однородно, а по мере образования пространственного заряда медленно становится неоднородным [6]. Растущее поле в областях малой проводимости может привести к увеличению числа электронов путем электрического возбуждения; проводимость этих областей растет, поле в них разрушается, но возрастает соответственно в соседних областях, в которых теперь под действием электрического возбуждения также может начаться размножение электронов. Между тем проводимость в возбужденных ранее электрически областях падает с некоторым диэлектрическим временем релаксации, напряженность поля снова растет до тех пор, пока не начнется размножение электронов; процесс повторяется в квазипериодической последовательности.

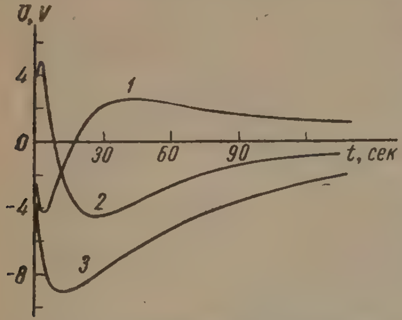


Рис. 3. Временна́я зависимость напряжения поляризации для трех различных кристаллов

Если бы были налицо отдельные области малой проводимости, то можно было бы предполагать, что для колебаний тока наступит периодичность.

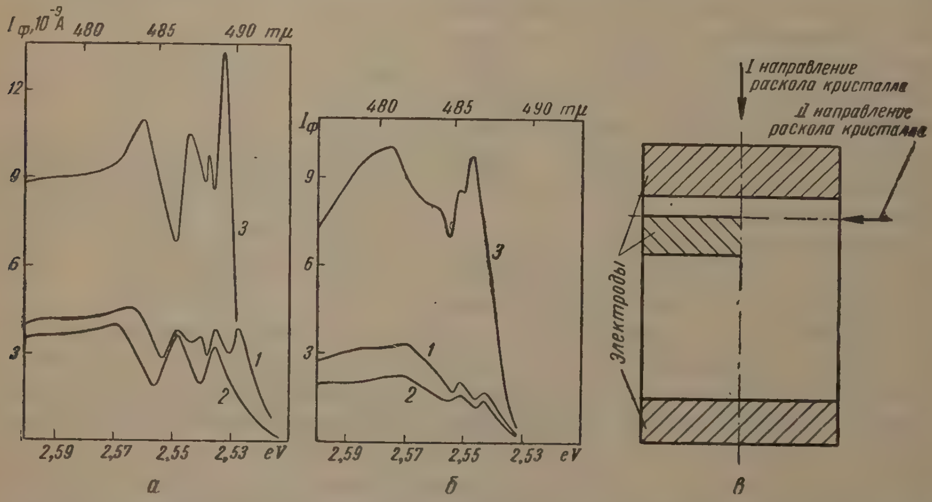


Рис. 4. Спектральное распределение фотопроводимости одного монокристалла CdS в поляризованном свете параллельно (*а*) и перпендикулярно (*б*) оси *C* при —180°: *1* — на целом кристалле (*в*); *2* — на левом куске кристалла; *3* — на еще раз расколотой левой части кристалла после нанесения нового электрода

Тот факт, что такая периодичность не обнаружена, указывает на то, что в пространстве, заполненном полем, должно существовать большое число областей различной проводимости.

Можно легко проследить временно́й процесс эффектов поляризации и возбуждения, если приложить к кристаллу кратковременный прямоугольный импульс напряжения и осциллографировать текущий через кристалл ток [7]. При малых приложенных напряжениях ток быстро уменьшается по мере роста пространственного заряда [6] (рис. 5, *а*). При высоких напряжениях поле, растущее в областях малой проводимости вследствие образования пространственного заряда, достигает значения, критического для начала электрического возбуждения. После начального уменьшения в течение времени τ, при котором достигается критическое значение напряженности поля, ток снова возрастает благодаря размножению электронов (рис. 5, *б*).

Если число рожденных электронов так велико, что будет превышено значение критической мощности, необходимой для теплового разрушения материала, то наступит электрический пробой [8]. Если внешнее поле приложено к кристаллу на такое короткое время, что повышение поля, обусловленное вышеописанными поляризационными эффектами, не может быть полностью достигнуто, то можно ожидать повышения пробивной прочности. На рис. 6 приведены вольт-амперные характеристики для постоянного и импульсного напряжения (длительность импульса $3 \cdot 10^{-6}$ сек), которые подтверждают эти предположения.

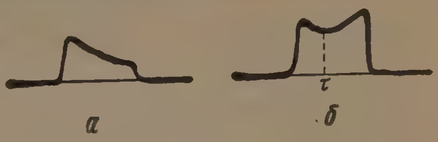


Рис. 5. Временно́е распределение тока при приложении к кристаллу CdS прямоугольного импульса напряжения (длительность импульса $3 \cdot 10^{-6}$ сек): *а* — приложенное напряжение равно 0,5 пробивного напряжения, *б* — приложенное напряжение равно 0,9 пробивного напряжения

Описанные эффекты ясно показывают, что исследованные монокристаллы CdS обнаруживают значительные неоднородности, которые существенно влияют на ход тока. Вследствие важности описанного выше явления для измерений тока в твердых телах нами была предложена методика, которая позволяет непосредственно наблюдать распределение поля и плотности тока внутри кристалла. Так как изменение спектра поглощения зависит непосредственно от напряженности поля или эффективной плотности тока, то, повидимому, под микроскопом в проходящем через кристалл свете можно наблюдать распределение поля или тока, если длину волны света выбрать у края основной полосы поглощения CdS, где имеет место изменение поглощения с изменением напряженности поля.

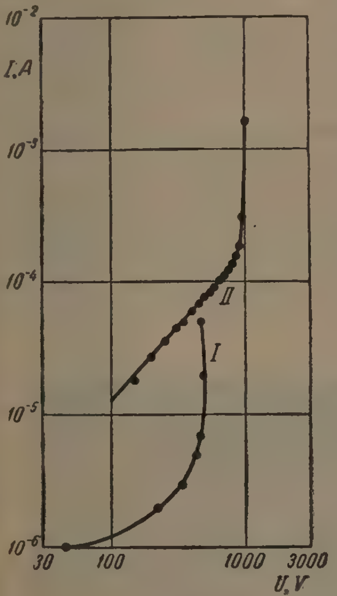


Рис. 6. Ток через кристалл как функция приложенного напряжения: *I* — для постоянного напряжения, *II* — для импульсного напряжения (одиночный импульс длительностью $3 \cdot 10^{-6}$ сек)

Изменению спектра поглощения в зависимости от распределения поля и тока могут способствовать следующие электрооптические эффекты.

Вследствие малой величины указанных эффектов эксперимент требует высокой монохроматичности и очень низких температур, чтобы освободиться от помех колебаний решетки. При помощи используемой до сих пор аппаратуры нам еще не удалось обнаружить ожидаемых эффектов в области очень слабых полей. (Возможно, это объясняется тем, что в нашей лаборатории не производилось измерений при температурах ниже 40° K.)

При очень высокой напряженности поля джоулев нагрев становится заметным, и под микроскопом на восходящей ветви основного поглощения, при условии осторожно проведенного эксперимента с затемненными областями между электродами, можно ясно различить ряд линий тока (рис. 7). При объяснении этой картины, однако, следует соблюдать известную осторожность: вследствие теплопроводности плохо проводящие области могут влиять на поглощение таким образом, что картина покажется более однородной, чем соответствующая действительному распределению плотности тока.

	Прямые эффекты	Косвенные эффекты
Распределение поля	Эффект Штарка [9] Эффект Франца [10]	Обратный пьезо-эффект
Распределение тока	—	Нагрев Джоуля
Распределение пространственного заряда	Собственное поглощение свободными электронами Поглощение дефектами с захваченными электронами (например, *F*-зона)	Нарушение поглощения основной решеткой в окрестности одного электрона (полярон)

При более низких напряженностях поля, лежащих все же в пробивной области, наступает другое пространственно неоднородное абсорбционное явление, про которое еще нельзя точно сказать, можно ли его объяснить одним из предложенных механизмов. Так как в этом явлении проявляется необычное распределение поля, которое во многих отношениях напоминает распределение пространственного заряда в газоразрядной плазме, мне хотелось бы обстоятельно рассказать об этом и обсудить причины, вызывающие этот эффект.

На рис. 8 представлена микрофотография CdS, снятая при монохроматическом освещении непосредственно у края полосы поглощения. Характерным является наличие расположенной перед катодом кольцеобразной затемненной области, которая отделена от катода незатемненной областью, а со стороны анода, особенно при низких температурах, имеет отчетливую границу.

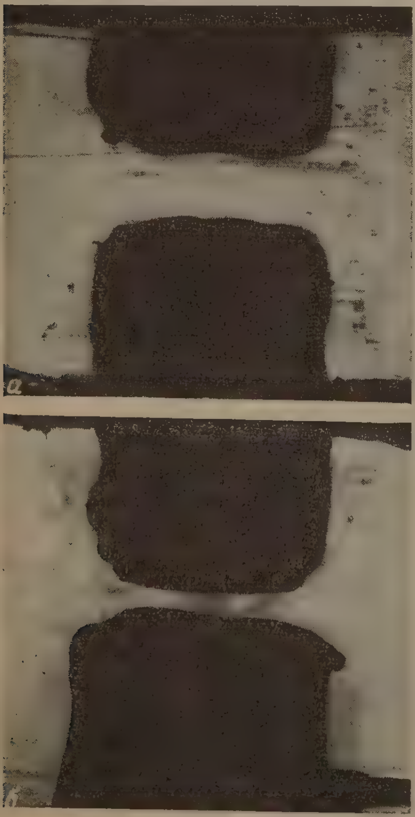


Рис. 7

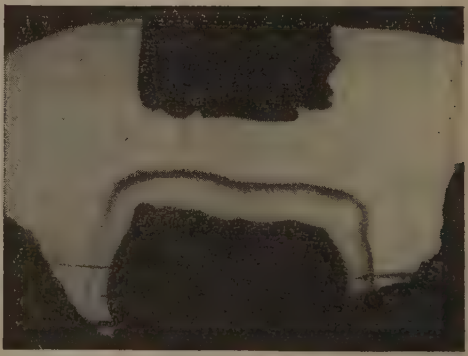


Рис. 8

Рис. 7. Фотографии монокристалла CdS в монохроматическом свете ($\lambda = 520$ mμ): *а* — без внешнего поля, *б* — в поле (расстояние между электродами 1 мм, приложенное напряжение 2000 V)

Рис. 8. Фотография монокристалла CdS в монохроматическом свете ($\lambda = 500$ mμ) при —183°. Расстояние между электродами 1 мм, приложенное напряжение 1000 V

Были твердо установлены следующие физические свойства кольцеобразной затемненной области.

1. Спектр поглощения этой области при —180° не структурный и проявляется как простое смещение края полосы поглощения. Смещение наименьшее вблизи катода и возрастает к аноду, где в области отчетливой границы может достигать 40 Å.

2. Потемнение образуется и исчезает инерционно с постоянной времени порядка 1 сек.

3. Если кристалл при приложении поля или после образования кольцеобразного потемнения при снятии поля не освещать, то потемнение образуется или исчезает со значительно большей инерцией. Постоянная времени увеличивается на несколько порядков.

4. Потемнение располагается кольцом вокруг катода, т. е. на тех местах, где на основании геометрии расположения электродов не было оснований ожидать большой напряженности поля.

5. Расстояние кольцевой затемненной зоны от катода может со временем оставаться постоянным, но может в сильных полях и увеличиваться. Параллельно с этим растет ток через кристалл. Если кольцо достигает анода, то оно распадается под действием значительно возросшего тока. Тогда растет новое кольцо у катода, которое также начинает перемещаться. Процесс повторяется периодически. Скорость перемещения имеет порядок 10^{-2} см $сек^{-1}$.

6. Иногда вместо монотонного увеличения кольца наблюдается «дыхание» всего кольца или его частей. Параллельно этому обнаружены колебания тока.

7. Скорость перемещения кольца или частота пульсаций возрастает с увеличением проводимости (при освещении фотопроводника).

8. Напыленные фигуры силовых линий для определения распределения поля выстраиваются точно на тех местах, где появляется кольцо.

На данной стадии исследований можно констатировать, что обнаруженное явление безусловно не может быть объяснено только неоднородным нагревом.

Проведение опытов при низких температурах дает возможность не принимать во внимание диффузию тяжелых ионов решетки под действием поля.

Для качественного определения распределения поля в настоящее время проводятся измерения потенциала методом зонда, а также спектрографические исследования изменения формы края поглощения. Однако весьма вероятно, что наблюдаемое явление затемнения отражает непосредственно распределение поля.

Мы хотим ограничиться в настоящее время сообщением этих первых результатов, которые, несмотря на еще не выясненные причины, несомненно дают возможность рассматривать процесс проводимости в области сильных полей.

Кроме того, можно надеяться, что с улучшением чувствительности аппаратуры станет возможным обнаружение других электро-оптических эффектов для прямого оптического доказательства распределения поля и плотности тока также и в слабых полях.

Мне хотелось бы сердечно поблагодарить моих сотрудников, принимавших участие в этой работе, особенно Кюммеля, Гутъяра, Хэнша и Дзесяты.

Я приношу благодарность проф. Ромпе и проф. Францу за интересные дискуссии.

**Лаборатория электрического пробоя
Физико-технического института
Германской Академии наук в Берлине
Германская Демократическая республика**

Цитированная литература

1. Schottky W., Z. Phys., 113, 367 (1939); Schottky W., Spenke W., Wiss. Veröff. Siem. Konz., 18, 229 (1939); Schottky W., Z. Phys., 118, 539 (1942); Oldekopp E., Dissertation.—Göttingen, 1952; Mott N. F., Proc. Cambridge Philos. Soc., 34, 568 (1938); Mott N. F., Proc. Roy. Soc. A, 171, 27 u. 944 (1939); Blochinzew D. I., Dawydow B. I., Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 20, 279 (1938); Dawydow B. I., Z. exptl. theor. Phys., 10, 1342 (1940); Pekar S. I., Z. exptl. theor. Phys., 10, 210 (1940); Pekar S. I., Z. exptl. theor. Phys., 9, 534 (1939); Pekar S. I., Nachr. Akad. Wiss. UdSSR (Phys.), 5, 422 (1941); Spenke E., Z. Phys., 126, 67 (1947); Böer K. W., Arb. Tagung Festkörperphysik Dresden, 112.— Deutscher Verl. d. Wiss., Berlin, 1952.
2. Wagner K. W. in H. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik.— Berlin, 1924; Böer K. W., Kümmel U., Ann. Phys., 20, 303 (1957).
3. Böer K. W., Kümmel U., Naturforsch. a 12, 667 (1957); Böer K. W., Kümmel U., Ann. Phys., 2, 217 (1958).
4. Böer K. W., Gutjahr H., Z. Phys. 152, 203 (1958).
5. Böer K. W., Kümmel U., Ann. Phys., 16, 181 (1955).
6. Böer K. W., International Conference on Solid State Physics in Electronics and Telecommunication. Brüssel, Juni, 1958.— London, 1960.
7. Böer K. W., Dziesiaty. J., Kummel U., Z. Naturforsch., 13, 560 (1958).
8. Böer K. W., Kümmel U., Rompe R., Z. phys. Chem., 200, 180 (1952); Böer K. W., Kümmel U., Ann. Phys., 14, 341 (1954).
9. Gross B. P., Sachartschenja B. P., Reinow N. M., Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 97, 57 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

К. В. БЁР

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО НЕОДНОРОДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПРОБОЕ*

Введение

В предыдущей работе [1] было показано, что при помощи электрооптического эффекта можно непосредственно наблюдать неоднородности электрической проводимости. При этом кристаллы рассматривались под микроскопом в монохроматическом свете у края основной полосы поглощения. После приложения электрического поля в них наблюдалось пространственно неоднородное смещение края полосы поглощения в сторону длинных волн, которое проявлялось в неоднородном потемнении кристалла.

В этих экспериментах особенно интересным было появление вокруг катода затемненной кольцеобразной области, о которой в дальнейшем будет идти речь и принципиальный смысл которой будет освещен. Это явление становится особенно заметным, когда приложенное к электродам напряжение достигает 0,1 пробивного. С ростом напряжения потемнение становится более интенсивным и его расстояние от катода в общем растет [2].

При помощи напыленных фигур и измерения потенциалов методом зонда показано, что наблюдаемое потемнение с большой вероятностью отражает действительное пространственное распределение напряженности поля. В этой работе предлагается для дискуссии механизм, который позволяет объяснить соответствующее неоднородное распределение поля в области пробоя. Полученные при этом результаты представляют интерес для изучения физики процесса электрического пробоя.

Распределение потенциала, поля и пространственного заряда

На основе экспериментальных фактов можно предположить, что пространственное распределение потемнения соответствует распределению поля в кристалле; напряженность поля мала у катода и резко растет с увеличением расстояния от него. В указанном примере напряженность поля достигает максимальной величины на расстоянии приблизительно 0,5 мм от катода и затем резко падает по направлению к аноду. Между этой резкой границей и анодом затемненных областей более не наблюдается, здесь напряженность поля мала.

На рис. 1 показано качественное распределение потенциала, поля и объемного заряда, каким оно получается из уравнения Пуассона, согласно вышеупомянутым соображениям относительно появления затемненных областей.

Для объяснения законов распределения, показанных на рис. 1, в нашем распоряжении имеется лишь ударный механизм. Возникновение пространственного заряда указывает на влияние реальной структуры.

---

* Перевод с немецкого Л. А. Сорокиной.

При этом все же реальная структура не должна определять геометрической формы явления; однако она влияет на минимальную напряженность поля, при которой возникает наблюдаемое явление и, по всей видимости, обусловливает количественное распределение поля.

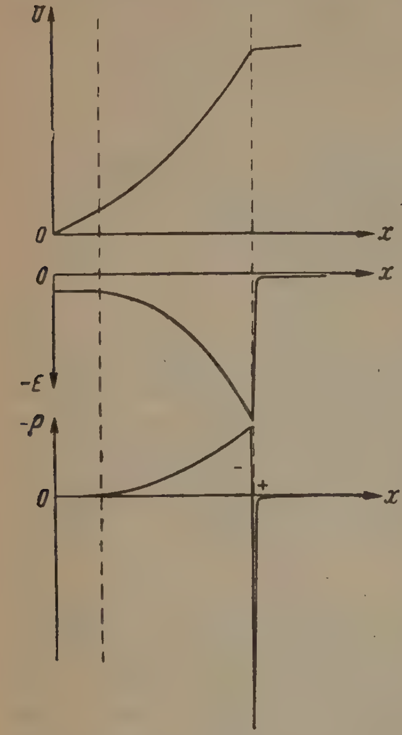


Рис. 1. Распределение потенциала, напряженности поля и пространственного заряда вблизи катода

Возникающий в реальном кристалле объемный заряд определяется разностью концентрации положительных и отрицательных зарядов:

$$\rho(x) = e\{n^+(x) - n^-(x)\}. \tag{1}$$

При этом заряды могут быть как свободными, так и захваченными на уровнях захвата. В CdS в качестве свободных зарядов с заметной концентрацией выступают электроны проводимости (n-проводимость). Остальные заряды неподвижны и находятся на уровнях активатора и в ловушках. При очень малом внешнем поле кристалл в целом электрически нейтрален. В первом приближении это можно принять для каждого участка кристалла (условие квазинейтральности). В этом случае пространственный заряд не появляется (пренебрегаем граничными слоями и слоями между областями различной проводимости в кристалле).

Электрическое возбуждение с уровней захвата

Для объяснения изображенного на рис. 1 распределения объемного заряда предположим следующее.

1. Возбуждение электронов с уровней захвата в зону проводимости и дырок в валентную зону происходит под действием поля. Это возбуждение монотонно возрастает с ростом поля.
2. Рекомбинация электронов с дырками ускоряется, если электрон или дырка свободны.
3. Под действием внешних полей распределение электронов проводимости меняется, даже при незначительном искажении поля.
4. Локальное увеличение напряженности поля может достигать максимального значения, при котором за счет интенсивного электрического возбуждения резко возрастает проводимость.
5. Напряженность поля у катода не может превысить некоторой максимальной напряженности, определенной из контактных условий.

Пространственно однородный случай

Для упрощения последующих расчетов принимается, что существует только один уровень захвата и группа активаторов на одном энергетическом уровне. Концентрация отрицательных зарядов, выраженная через сумму концентраций электронов проводимости n и электронов, захваченных на ловушках, h будет равна

$$n^- = n + h. \tag{2}$$

Концентрация положительных зарядов приближенно равна числу захваченных на активаторах дырок:

$$n^+ = p. \tag{3}$$

Концентрация носителей рассчитывается из реакционно-кинетической системы дифференциальных уравнений, написанных согласно модели, изображенной на рис. 2.

Стационарная концентрация получается для случая:

$$\frac{dn}{dt}=\frac{dh}{dt}=\frac{dp}{dt}\equiv 0. \tag{4}$$

В случае отсутствия поля вероятности W_{el} и W'_{el} исчезают. Концентрация будет выражаться через n_0, p_0 и h_0.

С ростом поля p и h монотонно падают, так как W_{el} и W'_{el} будут монотонно возрастающими экспоненциальными функциями (механизм электрического возбуждения здесь не рассматривается). Благодаря тому, что сначала электрическое возбуждение постоянно по объему, квазинейтральность кристалла не нарушается. Она имеет значение

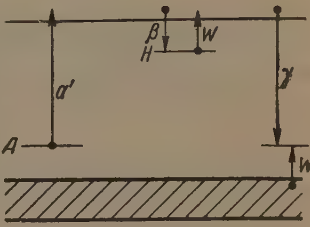


Рис. 2. Реакционно-кинетическая модель: a' — вероятность оптического возбуждения; W и W' — вероятности электрического возбуждения; A и H — концентрации уровней; β и γ — коэффициенты рекомбинации

$$n+h=p. \tag{5}$$

Согласно уравнению (5), благодаря электрическому возбуждению при условии $n^+=p$ концентрация отрицательных зарядов $n^-=n+h$ уменьшается в той же мере, что и концентрация положительных n^+. Она равна, таким образом,

$$n^-=n^+\leqslant n_0^-=n_0^+, \tag{6}$$

где индекс 0 соответствует данным при отсутствии поля.

Пространственно неоднородный случай

Как было ранее показано, действующее поле создает в области высокой напряженности участки с некоторой концентрацией положительных и отрицательных носителей. Благодаря тому, что проводимость реального кристалла не сохраняется постоянной по всему объему, напряженность поля может испытывать небольшие колебания. Следует рассмотреть подробнее участок кристалла, где напряженность поля немного больше, чем в соседних участках.

Благодаря действующему полю в эту область будут втягиваться электроны проводимости, так что здесь в общей сложности будет больше отрицательных зарядов, чем положительных. На этом участке нарушается условие квазистационарности и возникает отрицательный объемный заряд.

Благодаря этому действующее поле здесь возрастет, а концентрация положительных зарядов уменьшится. Этот процесс ведет, таким образом, не к выравниванию нарушения равновесной концентрации, а к его усилению.

С ростом расстояния от катода растет пространственный заряд, и согласно уравнению Пуассона:

$$\frac{d^2U}{dx^2}=-\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho(x), \tag{7}$$

монотонно возрастает напряженность действующего поля (рис. 3).

На основании этого можно ожидать, что если приложенное поле достаточно, чтобы возбудить электроны или дырки с уровней в запрещенной зоне, то начинается следующий процесс:

а) концентрация положительных и отрицательных носителей будет падать благодаря возросшей рекомбинации;

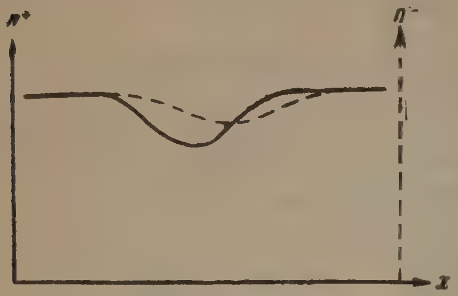


Рис. 3. Пространственное распределение концентрации зарядов

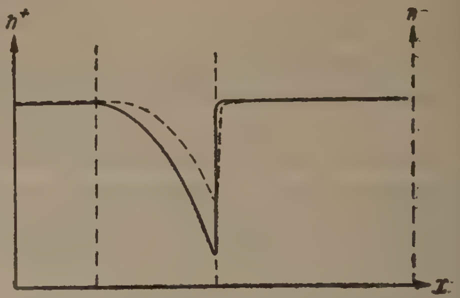


Рис. 4. Пространственное распределение концентрации зарядов

б) в области, где действующее поле выше по сравнению с соседними (например, благодаря статистическим колебаниям), входит некоторое количество зарядов;

в) благодаря действию поля подвижные отрицательные заряды будут преобладать, и в результате образуется объемный отрицательный заряд;

г) образовавшийся объемный заряд обусловливает подъем поля и увеличение пространственного заряда в направлении анода *;

д) этот процесс протекает возле первоначально имевшегося нарушения, в дальнейшем неоднородность может достигнуть макроскопического значения.

Поле растет только до значения, при котором начинается сильное размножение зарядов за счет электрического возбуждения, что способствует резкому увеличению проводимости и, следовательно, снижению напряженности поля.

Электроны проводимости, возникшие на этом участке, будут двигаться от места их возникновения по направлению к аноду и способствовать росту проводимости в большой области вблизи анода. За областью размножения электронов остается область положительного объемного заряда (двойной слой) (см. рис. 4).

Изображенное на рис. 4 распределение объемного заряда, которое имеет ясно выраженный выступ с резкой границей со стороны анода, может возникнуть первоначально лишь в одном месте кристалла между анодом и катодом, там, где после включения поля случайно образовался участок повышенной напряженности.

Быстрое движение этой первоначальной зоны пространственного заряда в направлении катода [2] можно объяснить, если принять, что часть области пространственного заряда, находящаяся вблизи анода, обладает более высокой проводимостью, чем вся область или ее часть со стороны катода.

Как только в такой проводящей системе надежно установится состояние минимального общего сопротивления или максимального тока, область высокой проводимости будет стремиться расшириться до анода. Отсюда следует, что область пространственного заряда будет передвигаться в направлении катода, что и наблюдалось экспериментально.

---

* Электроны проводимости не полностью будут размазывать образовавшийся выступ; наступит некоторый сдвиг и выравнивание профиля (рис. 4). Благодаря этому возникающий пространственный заряд будет меньше, а рост поля по направлению к аноду слабее, чем предполагалось.

При дальнейшем приближении к катоду напряженность поля у границы между металлом и CdS растет. Если она в этом месте примет значение, большее или равное максимальному, которое может быть достигнуто в кристалле, то область пространственного заряда будет смещена к катоду настолько, что место наивысшей напряженности поля будет находиться непосредственно на границе между металлом и CdS. В этом случае, однако, максимум поля у катода уже не появляется.

Наличие отчетливой области пространственного заряда перед катодом указывает на то, что подсчитанная максимальная напряженность поля на границе металл — CdS значительно меньше, чем напряженность поля внутри кристалла, соответствующая затемненной области.

Сравнение теории с экспериментальными результатами

При помощи описанной выше модели можно объяснить все перечисленные в работе [1] результаты. При этом можно прийти к ряду интересных физических явлений.

1. Можно ожидать, что форма «выступа» поля перед катодом зависит от распространения дефектных уровней, так как предполагается, что создание пространственного заряда зависит от электрического возбуждения электронов или дырок с уровней захвата. Различное распределение поля, полученное на разных кристаллах [2], подтверждает эти предположения. Можно ожидать, что из непосредственного наблюдения распределения потемнений можно будет сделать заключение о спектре дефектных уровней.

2. О пространственных неоднородностях кристалла можно судить по неравномерному потемнению участков кольцеобразной затемненной области.

3. Тот факт, что иногда образовывались две концентрические затемненные области, показывает, что область высокой проводимости занимает не все пространство между зоной, в которой создаются электроны, и анодом. Электроны под действием поля движутся от места их возникновения по направлению к аноду. Вследствие захвата электронов на дефектах решетки концентрация свободных электронов с увеличением расстояния от места их возникновения падает. Напряженность поля при этом соответственно возрастает, и может создаться новая область объемного заряда, которая явится причиной возобновления нарушения поля. Внутри кристалла может повториться процесс, подобный процессу перед катодом. Из расстояния между двумя окружностями можно сделать некоторые заключения о пути дрейфа электронов проводимости.

Большая постоянная времени, полученная из диэлектрического времени релаксации

$$\tau = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\sigma},$$

остается непонятной; чтобы ее объяснить, надо принять существование областей, которые имеют проводимость на пять порядков меньше, чем она получается из измеренного тока, приложенного напряжения и размеров кристалла при предположении однородной проводимости. Так как частное от деления приложенного напряжения на расстояние между электродами равно приблизительно 10^5 V см$^{-1}$, то в таких областях напряженность поля должна достигать 10^{10} V см$^{-1}$, что наверняка можно исключить.

Постоянная времени вышеописанного механизма должна быть оценена по времени установления стационарного состояния (решение реакционно-кинетического уравнения), которое для применяемой интенсивности света имеет порядок 1 сек. Эти времена установления сильно зависят от концентрации электронов проводимости, что было обнаружено также в наблюдаемом явлении потемнения.

Влияние на процесс пробоя

Экспериментальными исследованиями показано, что в области сильной напряженности поля имеет место резкое возрастание тока. Это означает, что напряженность поля в пробивной области неоднородна по объему.

Пробивная напряженность будет достигнута лишь в пространственно локализованной, относительно маленькой области кристалла. Пока пробивное напряжение (на электродах) еще не достигнуто, высокоомная часть кристалла у катода действует как стабилизирующее сопротивление, которое препятствует пробою, разрушающему материал.

С ростом приложенного напряжения эта стабилизация становится, по-видимому, все хуже, до тех пор, пока при пробивной напряженности не станет совсем невозможной. Здесь в относительно тонком слое достигается высокая напряженность поля, являющаяся причиной создания электронов проводимости, приводящей к току, достаточно большому, чтобы термически разрушить кристалл. Если принять эти предположения, то становится понятным, что пробивное напряжение сильно зависит от реальной структуры [3].

Следующая из теории ударной ионизации зависимость пробивной напряженности тока от толщины [4] может быть объяснена иначе. Достаточно надежно установлено, что в тонких слоях нельзя получить большой напряженности поля.

К тонким слоям нужно приложить, следовательно, высокое напряжение, чтобы получить в маленькой кристаллической области действительно пробивную напряженность поля. Наконец, на основе предложенного механизма можно легко понять изложенные в работе [1] явления, полученные на импульсном напряжении, особенно повышение пробивного напряжения с уменьшением длительности импульса. При кратковременных нагрузках не хватает времени для создания вышеописанного объемного заряда, и, чтобы произошел пробой, приложенное напряжение должно быть выше.

Из приведенных предположений вытекает важное для теории пробоя следствие, что принятые до сих пор пробивные напряжения, по крайней мере для CdS, более чем на порядок ниже.

Для количественной оценки применимости предположений, высказанных в разделах 2 и 3, можно было бы просчитать модель, предложенную в разделе 1. Это, однако, сделать невозможно, так как предлагаемое распределение дефектных уровней в реальном кристалле не имеет места; кроме того, невозможно определить диффузионный член уравнения.

Лаборатория электрического пробоя
Физико-технического института
Германской Академии наук в Берлине
Германская Демократическая республика

Цитированная литература

1. Бёр К. В., См. настоящий номер журнала, стр. 49.
2. Böer K. W., Hänsch H. I., Kümmel U., Naturwissenschaften, 45, 460 (1958); Böer K. W., Congrès International sur le physique de l'état solide et ses applications.— Akad. Press Inc., 1958.
3. Böer K. W., Kümmel U., Z. Naturforsch a, 9, 267 (1954); Böer K. W., Kümmel U., Ksoll G., Ann. Phys. (в печати).
4. Franz W., Handbuch der Physik, XVII, S. 244.— Springer, 1956; Böer K. W., Kümmel U., Misselwitz W., Naturwissenschaften, 45, 331 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Э. И. АДИРОВИЧ

ВЛИЯНИЕ АВТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛЬНЫХ ПОЛЕЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Введение

Выступая на настоящей конференции, Бёр [1, 2] рассказал о новом оптическом методе изучения сильных электрических полей в твердых диэлектриках и полупроводниках. Основанный на использовании тонких квантовомеханических эффектов, приводящих к сдвигу длинноволновой границы фундаментального поглощения света в кристалле под действием электрического поля, этот метод позволяет визуально наблюдать картину распределения напряженности поля в твердом теле. При прохождении через диэлектрик или полупроводник света с длиной волны, соответствующей краю фундаментальной абсорбции, степень поглощения света возрастает с увеличением напряженности поля. Поэтому при наблюдении на просвет освещенность кристалла будет неоднородной: в местах, где напряженность поля E больше, образец будет темнее; где E меньше — светлее. Картина распределения освещенности, обусловленная проходящим сквозь кристалл светом, совпадает при соответствующих условиях эксперимента (одномерное поле и освещение в направлении, перпендикулярном $\mathbf{E}$) с распределением напряженности поля в кристалле.

Предложенный Бёром метод обладает очевидными преимуществами перед методом зондов и другими известными методами исследования сильных электрических полей в твердых телах. Эти преимущества особенно ощутимы в случае нестационарных процессов установления и перераспределения полей и объемных зарядов. Интересные результаты о неоднородном распределении поля и объемного заряда получены этим методом на монокристаллах CdS [1].

Теоретические представления о процессах в CdS, приводящих к появлению максимума E внутри кристалла и к перемещению этого максимума к катоду, изложены в статье [2]. Они сводятся к следующему. Электрическое поле увеличивает вероятность высвобождения электронов с уровней прилипания в зону проводимости, а также вероятность заполнения активаторных уровней электронами из валентной зоны. Рекомбинация и перераспределение основных подвижных носителей заряда (в CdS — электронов) приводят к тому, что отклонения от однородности поля, обусловленные неоднородностью кристалла или флуктуационными причинами, не релаксируют, а нарастают до тех пор, пока величина локальной напряженности поля не ограничивается пробойными эффектами.

В представлениях, развитых Бёром, содержится, как нам кажется, одна трудность. Опыт показывает, что после возникновения в кристалле области максимального поля эта область начинает перемещаться сквозь кристалл к катоду, но не доходит до него, а останавливается на некотором определенном расстоянии [1]. Вместо физического объяснения этого факта вводятся два формальных условия — требование минимума общего сопротивления кристалла и требование, состоящее в том, чтобы поле у катода оставалось меньше максимального поля в объеме. Настоящая статья посвящена рассмотрению этого вопроса и связанного с ним эффекта колебаний области максимального поля при постоянной разности потенциалов, приложенной к кристаллу [1]. Кроме качественного рассмотрения нестационарных явлений, дан также расчет стационарного распределения электрического поля в твердом теле с локальными электронными состояниями в предположении, что влияние поля преобладает над термическими эффектами (случай сильного поля).

1. Влияние автоэлектронной эмиссии на кинетику перераспределения электрического поля

Рассмотрим диэлектрик или, точнее, полупроводник с малой удельной проводимостью (например, при достаточно низкой температуре), помещенный в сильное электрическое поле. Предположим, что вследствие содержания примесей или дефектов полупроводник обладает преимущественной проводимостью одного рода. Для конкретности будем считать, что это — полупроводник n-типа.

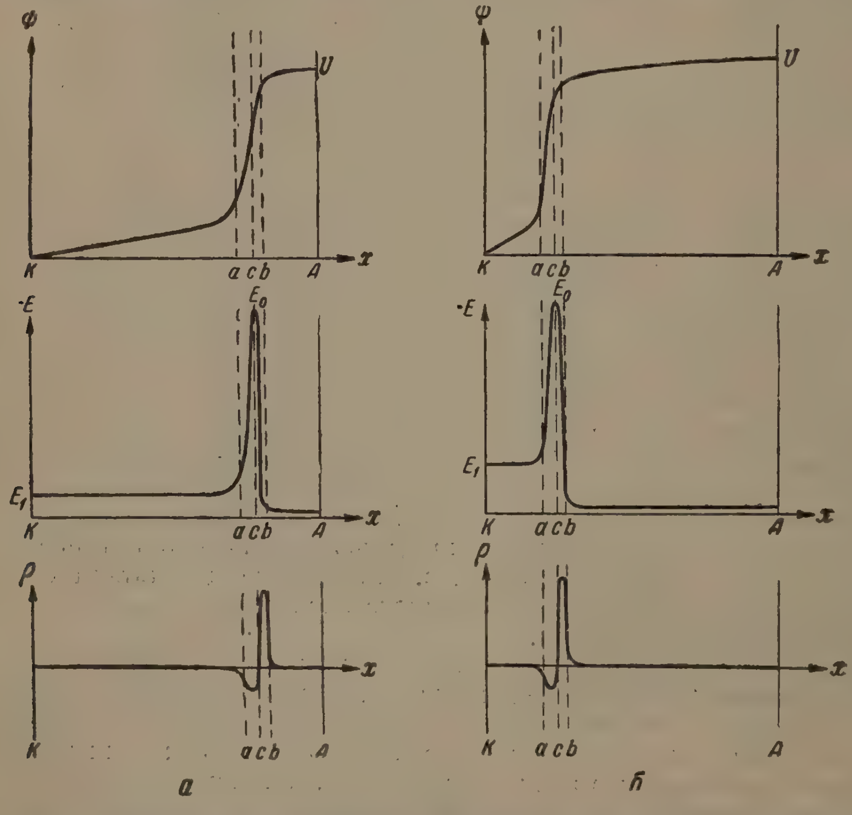


Рис. 1. Распределение потенциала, напряженности поля и плотности объемного заряда в момент возникновения процесса ионизации дефектов полем (a) и в стационарном состоянии ($б$): K — катод, A — анод, a и b — границы области сильного поля; c — положение максимального поля

Пусть вследствие объемных неоднородностей, нарастания флуктуаций или каких-либо иных причин, в области ab (рис. 1) возникла напряженность поля, значительно превышающая среднее значение $E_{\text{ср}} = -\frac{U}{L}$ и существенно увеличивающая локальную вероятность перехода электронов из заполненных дискретных уровней в зону проводимости. Если бы такое сильное поле было создано извне равномерно во всем полупроводнике, оно не вызвало бы, очевидно, перераспределения объемных зарядов, а повлекло бы только изменение концентраций свободных и связанных электронов и дырок. В рассматриваемых условиях релаксация электронов проводимости, создаваемых полем в области ab, будет происходить не только вследствие рекомбинации, но и вследствие выведения их полем через границу b. В сильном поле последний дрейфовый процесс будет играть существенную роль в кинетике изменения числа свободных электронов в области ab. В результате этого в области cb возрастет положительный объемный заряд, что приведет к уменьшению напряженности поля E внутри cb и к увеличению E в области ac *, т. е. к смещению максимума E и всей области локализации сильного поля по направлению к катоду.

Процесс перемещения области ab к катоду, иллюстрируемый рис. 1, будет сопровождаться возрастанием поля в прикатодной области и, в частности, непосредственно у катода. Этот процесс должен прекратиться в тот момент, когда поле на границе металл—полупроводник достигнет значения $-E_1$, соответствующего началу автоэлектронной эмиссии из катода.

Действительно, причиной перемещения области сильного поля по направлению к катоду является превращение отрицательного заряда в положительный слева от c вследствие того, что ионизация примесей полем и дрейфовый уход электронов через сечение c не компенсируются поступлением электронов со стороны катода (через сечение a). Но с того момента, как поле у катода достигает значения $-E_1$, кроме прежнего распределения токов, возникает ток автоэлектронной эмиссии из катода, приводящий к балансу ухода и прихода электронов в области сильного поля и к прекращению перемещения этой области сквозь полупроводник. Дальнейшее приближение области ab к катоду невозможно, так как вследствие резкой зависимости тока автоэлектронной эмиссии из катода от напряженности поля поток электронов в область сильного поля со стороны катода превысил бы поток электронов из этой области на анод, что вызвало бы перемещение области ab в обратную сторону (к аноду).

Рассмотрим теперь, что произойдет, если после установления стационарного распределения поля увеличить разность потенциалов, приложенную к полупроводнику. Вследствие увеличения поля на границе металл—полупроводник возрастет ток автоэлектронной эмиссии из катода. В результате в области сильного поля нарушится баланс втекающего и вытекающего электронных потоков, причем приход электронов со стороны катода станет превышать их уход к аноду. Это вызовет перемещение области сильного поля от катода к аноду. Но перемещение области ab представляет собой процесс со сложной кинетикой. Вследствие зависимости вероятности высвобождения локализованных электронов от напряженности поля сдвиг области сильного поля должен повлечь за собой нарушение равенства чисел прямых и обратных переходов, изменение распределения электронов по состояниям и появление дополнительных диффузионных потоков. Следовательно, процесс перераспределения полей и объемных зарядов, вызванный изменением разности потенциалов U, может обладать заметным последействием, определяемым характеристическими временами процессов рекомбинации, диффузии и пр.

Обусловленная этими процессами запаздывающая часть изменения поля на катоде может привести к тому, что после того, как область сильного поля остановится, ток эмиссии из катода будет продолжать падать, баланс электронных потоков нарушится и область ab начнет перемещаться

---

* Появление больших положительных значений $\rho(x)$ в cb вызывает резкое уменьшение отрицательного поля в этой области. Это приводит к уменьшению падения потенциала между сечением c и анодом, что (при постоянстве напряжения и между электродами) влечет за собой рост поля слева от c.

обратно к катоду. Затем она пройдет положение стационарного режима, остановится на расстоянии, более близком к катоду, и вследствие нарастания запаздывающей компоненты прикатодного поля и нового нарушения баланса потоков весь процесс начнется снова.

Мы видим, что эффекты внутренней (вырывание электронов с локальных уровней) и внешней (вырывание электронов из катода) автоэлектронной эмиссии и кинетика процессов перераспределения электронов между квантовыми состояниями и в объеме полупроводника могут привести к возникновению автоколебаний поля и объемного заряда, так как одному и тому же положению области максимального поля в полупроводнике могут соответствовать два разных значения тока автоэлектронной эмиссии из катода. Как видно из проведенного физического рассмотрения, период этих колебаний определяется характеристическими временами полупроводниковой кинетики, а не максвелловым временем релаксации.

2. Стационарное распределение сильного электрического поля

Бёр моделирует монокристалл CdS зонной схемой твердого тела, содержащей локальные уровни двух типов [2]. При этом освещение кристалла интерпретируется не только как средство визуализации распределения поля, но и как физический агент, обусловливающий заполнение электронами верхних уровней. Такая специализация модели не представляется нам необходимой для получения неоднородного распределения сильного электрического поля. Поэтому мы будем исходить не из конкретной зонной схемы сульфида кадмия, а из схемы, отражающей только основные принципиальные представления: 1) наличие локальных уровней в кристалле, 2) зависимость вероятности высвобождения электронов с локальных уровней от напряженности поля, 3) эффект автоэлектронной эмиссии из катода при $E = -E_1$.

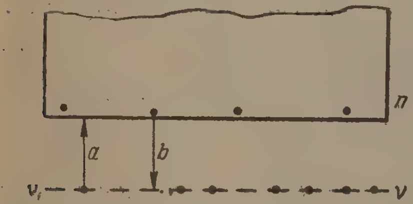


Рис. 2. Энергетическая диаграмма кристалла

Рассмотрим зонную диаграмму, изображенную на рис. 2, состоящую из зоны проводимости и донорных локальных уровней одного типа. Кинетика электронных процессов в такой модели описывается уравнениями:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{q}\operatorname{div}\mathbf{j} = a\nu - bn(\nu_1 - \nu),\\ &\frac{\partial \nu}{\partial t} = -a\nu + bn(\nu_1 - \nu),\\ &j = q\mu n\mathbf{E} + qD\operatorname{grad} n,\\ &\operatorname{div}\mathbf{E} = \frac{4\pi}{\varepsilon}\rho,\\ &\rho = q(\nu_1 - \nu - n). \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Здесь ν_1, ν и n — соответственно концентрации доноров, электронов на локальных уровнях и электронов в зоне проводимости; a и b — вероятности выброса и захвата электрона дефектами в единице объема за единицу времени. Остальные обозначения — общепринятые.

Мы будем рассматривать стационарный случай $\left(\frac{\partial}{\partial t} = 0\right)$ при достаточно низкой температуре, когда термодинамически равновесная проводимость, обусловленная тепловым высвобождением электронов с локальных уровней, достаточно мала. Последнее является необходимым условием возможности создать сильные поля в полупроводнике. При макроскопических размерах кристалла и не очень больших значениях средней напряженности поля $E_{\text{ср}} = -\frac{U}{L}$ плотность тока $j = 0$*. Запись условия малости тока в виде $j \approx 0$ имеет различный смысл для областей, где существен ток диффузии и где этим током можно пренебречь: в первом случае полный ток j мал по сравнению с парциальными токами диффузии и дрейфа ($j \ll j_{\text{др}} \approx -j_{\text{диф}}$); во втором — малы как полный ток j, так и его дрейфовая компонента $j_{\text{др}}$.

Вероятность выброса электронов из локальных состояний в зону проводимости зависит от температуры и напряженности поля: $a = a(T, E)$; при достаточно низкой температуре $a = a(E)$.

Зависимость $a(E)$, обусловленная вырыванием электронов из дефектов электрическим полем, должна быть очень резкой. Апроксимируем ее функцией

$$a(E) = \begin{cases} 0 & \text{при } |E| < E_0, \\ \infty & \text{при } |E| \geqslant E_0, \end{cases} \tag{2}$$

где E_0 — критическое значение напряженности поля, при котором возникает интенсивное высвобождение электронов из дефектов (внутренняя автоэлектронная эмиссия). Из системы уравнений для стационарного режима **:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{dj}{dx} = 0, \\ &p = \frac{\nu_1}{1 + \frac{b}{a(E)}\, n}, \\ &\frac{dn}{dx} + \frac{q}{kT}\, nE = \frac{j}{qD}, \\ &\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi}{\varepsilon} q(p - n), \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

следует, что при вероятности ионизации дефекта, определяемой функцией (2), $E = -E_0$ будет максимальным возможным значением напряженности поля в полупроводнике, причем это значение может быть достигнуто только в одной или нескольких изолированных точках. Действительно, пусть при $x \to x_0 - 0$ E стремится к $-E_0$, возрастая по модулю. При этом $\left.\frac{dE}{dx}\right|_{x_0 - 0} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} qn < 0$. Но в точке $x = x_0$ p скачком изменяет свое значение от нуля до ν_1, вследствие чего

$$\left.\frac{dE}{dx}\right|_{x_0 + 0} = \frac{4\pi}{\varepsilon} q(\nu_1 - n) > 0.$$

Для нахождения неоднородного распределения поля в полупроводнике следует решать систему уравнений (3) слева (прикатодная область) и справа (прианодная область) от $x = x_0$, при заданных условиях связи решений в особой точке x_0. Значение x_0 должно определяться из решения задачи.

Плоскость $x = x_0$ представляет при такой постановке задачи область сильной ионизации дефектов, в которой нельзя пренебречь членом $\frac{j}{qD}$ в третьем уравнении системы (3) (область cb на рис. 1). При $\nu_1 \sim 10^{17}$ см$^{-3}$

---

* Далее, для краткости плотности токов j, $j_{\text{диф}}$ и $j_{\text{др}}$ будем называть просто токами.

** Рассматриваем одномерную задачу и используем соотношение Эйнштейна $D/\mu = kT/q$. $p = \nu_1 - \nu$ — концентрация дырок на локальных уровнях.

изменение напряженности поля $\Delta E \sim 10^6$ V см$^{-1}$ происходит на расстоянии

$$l = \frac{\varepsilon \Delta E}{4\pi q \nu_1} \sim 10^{-5} \text{ см}, \tag{4}$$

значительно меньшем расстояния L между электродами. Поэтому такой предельный переход к замене области cb плоскостью правомочен. Связь решений задачи в прикатодной и прианодной областях определяется заданием скачков напряженности и потенциала поля при $x = x_0$, т. е. заданием заряда и мощности двойного слоя в окрестности особой точки. Замечая, что изменение потенциала на расстоянии l много меньше напряжения между электродами, задаем пограничные условия в особой точке в следующем виде:

$$\begin{gathered} E|_{x_0-0} = -E_0; \ E|_{x_0+0} = 0; \\ \psi|_{x_0-0} = \psi|_{x_0+0} = U. \end{gathered} \tag{5}$$

К обсуждению этих условий мы еще вернемся в дальнейшем В прианодной области $(x > x_0)$

$$\psi \approx U; \ E = n = p = \rho \approx 0. \tag{6}$$

Распределение концентраций носителей, плотности объемного заряда, парциальных токов и напряженности поля в прикатодной области определяется уравнениями:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{dn}{dx} + \frac{q}{kT} nE = 0; \quad \frac{dE}{dx} + \frac{4\pi}{\varepsilon} qn = 0; \\ &p = 0; \quad \rho = -\frac{4\pi}{\varepsilon} qn; \ j_{\text{др}} = q\mu nE; \ j_{\text{диф}} = qD\frac{dn}{dx}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Вводя потенциал ψ и полагая $\psi|_{x=0} = 0$, получаем

$$n = \frac{\varepsilon C_1}{8\pi kT} e^{\frac{q\psi}{kT}}, \tag{8}$$

где $\frac{\varepsilon C_1}{8\pi kT}$ — концентрация электронов непосредственно у катода (при $x = 0$). Задача в прикатодной области сводится к решению уравнения

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{qC_1}{2kT} e^{\frac{q\psi}{kT}}. \tag{9}$$

Первый интеграл этого уравнения позволяет выразить напряженность поля в функции от потенциала;

$$E = -\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{C_1 e^{q\psi/kT} + C_2}. \tag{10}$$

Вторичное интегрирование дает распределение потенциала в виде обратной функции $x(\psi)$:

$$x = \int_0^{\psi} \frac{d\psi}{\sqrt{C_1 e^{q\psi/kT} + C_2}}. \tag{11}$$

Постоянные интеграции C_1 и C_2 и положение области сильного поля x_0 определяются из условий:

$$\left.\begin{aligned} &E|_{\psi=0} = -\sqrt{C_1 + C_2} = -E_1, \\ &E|_{\psi=U} = -\sqrt{C_1 e^{qU/kT} + C_2} = -E_0, \\ &x_0 = \int_0^{U} \frac{d\psi}{\sqrt{G_1 e^{q\psi/kT} + C_2}}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Проводя интеграцию в (11) и вводя измененные константы:

$$\lambda = \frac{C_1}{C_2}\,; \quad r = \frac{kT}{q\sqrt{C_2}}\,, \tag{13}$$

приходим к следующей параметрической записи решения:

$$\left.\begin{aligned} E &= -\frac{kT}{qr}\,z,\\ x &= r\ln\frac{(z-1)(z_0+1)}{(z+1)(z_0-1)}\,, \end{aligned}\right. \tag{14}$$

причем параметром служит

$$z = \sqrt{\lambda e^{q\psi/kT}+1}. \tag{15}$$

Разрешая второе уравнение (14) относительно ψ, находим распределение потенциала между катодом и особой точкой x_0, соответствующей области ионизации примесей,

$$\psi = \frac{2kT}{q}\ln\frac{\operatorname{sh}\frac{R}{2r}}{\operatorname{sh}\frac{R-x}{2r}}\,. \tag{16}$$

Для удобства записи здесь вместо λ введена имеющая размерность длины константа R:

$$R = r\ln\frac{\sqrt{\lambda+1}+1}{\sqrt{\lambda+1}-1}\,. \tag{17}$$

Из (16) находим распределение напряженности поля:

$$E = -\frac{kT}{qr}\operatorname{cth}\frac{R-x}{2r}\,. \tag{18}$$

Условия (12) записываются теперь в следующем виде:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{kT}{qr}\operatorname{cth}\frac{R}{2r} = E_1,\\ &\frac{kT}{qr}\operatorname{cth}\frac{R-x_0}{2r} = E_0,\\ &\frac{\operatorname{csch}\frac{R-x_0}{2r}}{\operatorname{csch}\frac{R}{2r}} = e^{\frac{qU}{kT}}, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

откуда определяются константы интегрирования:

$$\left.\begin{aligned} r &= \frac{kT}{qE_1}\sqrt{\frac{e^v-1}{e^v-\varkappa}}\,,\\ R &= \frac{kT}{qE_1}\sqrt{\frac{e^v-1}{e^v-\varkappa}}\ln\frac{\sqrt{e^v-1}+\sqrt{e^v-\varkappa}}{\sqrt{e^v-1}-\sqrt{e^v-\varkappa}} \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

и место локализации сильного поля:

$$x_0 = \frac{kT}{qE_1}\sqrt{\frac{e^v-1}{e^v-\varkappa}}\ln\frac{\left(\sqrt{e^v-1}+\sqrt{e^v-\varkappa}\right)\left(\sqrt{\varkappa(e^v-1)}-\sqrt{e^v-\varkappa}\right)}{\left(\sqrt{e^v-1}-\sqrt{e^v-\varkappa}\right)\left(\sqrt{\varkappa(e^v-1)}+\sqrt{e^v-\varkappa}\right)}\,. \tag{21}$$

Здесь

$$v = \frac{qU}{kT}\,; \quad \varkappa = \frac{E_0^2}{E_1^2}\,. \tag{22}$$

Значение x_0 определяется величинами U, E_1 и E_0 и не зависит от размеров полупроводника L (расстояния между электродами). Неоднородное распределение поля, обусловленное эффектами внутренней и внешней автоэлектронной эмиссии, может быть стационарным только при условии

$$x_0(U, E_1, E_0) < L. \tag{23}$$

$\frac{kT}{q} \approx 0{,}025$ V при комнатной температуре и $\approx 0{,}01$ V при температуре жидкого воздуха; поэтому экспоненту $e^{qU/kT}$ можно считать гораздо большей не только единицы, но и отношения E_0^2/E_1^2. Это позволяет упростить выражения для r, R и x_0:

$$\left.\begin{aligned} r &= \frac{kT}{qE_1}, \\ R &= \frac{U}{E_1} + \frac{kT}{qE_1} \ln \frac{4E_1^2}{E_0^2 - E_1^2} \approx \frac{U}{E_1}, \\ x_0 &= \frac{U}{E_1} + \frac{kT}{qE_1} \ln \frac{4E_1^2}{(E_0 + E_1)^2} \approx \frac{U}{E_1}, \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

и представить распределение потенциала, поля и плотности объемного заряда в прикатодной области (между катодом и местом локализации сильного поля) следующими формулами:

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \frac{2kT}{q} \ln \frac{\operatorname{sh} \frac{1}{2}\left[\frac{qU}{kT} + \ln \frac{4E_1^2}{E_0^2 - E_1^2}\right]}{\operatorname{sh} \frac{1}{2}\left[\frac{q}{kT}(U - E_1 x) + \ln \frac{4E_1^2}{E_0^2 - E_1^2}\right]}, \\ E &= -E_1 \operatorname{cth} \frac{1}{2}\left[\frac{q}{kT}(U - E_1 x) + \ln \frac{4E_1^2}{E_0^2 - E_1^2}\right], \\ \rho &= -\frac{q\varepsilon E_1^2}{8\pi kT} \operatorname{csch}^2 \frac{1}{2}\left[\frac{q}{kT}(U - E_1 x) + \ln \frac{4E_1^2}{E_0^2 - E_1^2}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Из выражений (24) и (25) следует, что объемный заряд и неоднородное поле локализованы в малой окрестности области сильной ионизации дефектов, причем расположение этой области относительно электродов зависит от приложенной разности потенциалов U и значения поля автоэлектронной эмиссии из катода E_1, но практически не зависит от величины критического поля внутренней автоэлектронной эмиссии из дефектов E_0:

$$x_0 \approx U/E_1.$$

Физический смысл этого неожиданного результата состоит в том, что поле $E \approx -E_0$ локализовано в области большой плотности объемного заряда и, следовательно, больших значений dE/dx. Поэтому различие в положении x_0 для двух полупроводников с разными E_0 (но одинаковыми E_1) мало:

$$\Delta x_0 \approx \frac{\Delta E_0}{dE/dx} \ll x_0. \tag{26}$$

При $U \sim 1000$ V и $E_1 \sim 10^5$ V см$^{-1}$ $x_0 \sim 10^{-2}$ см, что согласуется с экспериментальными данными Бёра [1].

Заметим в заключение, что в том случае, когда положительный объемный заряд в области внутренней автоэлектронной эмиссии не создает полной экранировки поля, вместо (5) будут иметь место следующие пограничные условия ($\psi_1 < \psi_2 < U$):

$$\left.\begin{aligned} E\,|_{x_0-0} &= -E_0; & E\,|_{x_0+0} &= -E_2; \\ \psi\,|_{x_0-0} &= \psi_1; & \psi\,|_{x_0+0} &= \psi_2. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

В прикатодной области сохраняется полученное выше решение, только во все формулы вместо U войдет ψ_1. Справа от x_0 будет происходить снова возрастание поля с расстоянием, и если анод расположен достаточно далеко, а $U - \psi_2$ не очень мало, то поле может снова достичь значения $-E_0$ и создать вторую область ионизации дефектов.

Я признателен проф. К. В. Бёру за сообщение результатов его исследований и плодотворную дискуссию.

Примечание

После конференции задача о стационарном распределении поля и концентрации электронов в диэлектрике как для термоэлектронной, так и для автоэлектронной эмиссии была нами решена в общем виде без пренебрежения токовым членом в исходной системе уравнений. При автоэлектронной эмиссии и при $x_0 < L$ решение во всем диапазоне реальных значений токов в диэлектриках имеет следующий вид:

$$\psi = 2\frac{kT}{q}\ln\frac{\operatorname{sh}(w_{x_0}+\eta-w_0)}{\operatorname{sh}(w_{x_0}+\eta-w)},$$

$$E = -\sqrt{E_1^2 + \frac{8\pi|j|}{\mu\varkappa}x}\,\operatorname{cth}(w_{x_0}+\eta-w),$$

$$n = \left[\frac{\varkappa E_1^2}{8\pi kT} + \frac{|j|}{qD}x\right]\left\{\left[\frac{1+e^{-2(w_{x_0}+\eta-w)}+\dfrac{7}{72w}}{1-e^{-2(w_{x_0}+\eta-w)}-\dfrac{5}{72w}}\right]^2 - 1\right\}. \tag{28}$$

Здесь

$$w = \frac{q}{3kT}\sqrt{\frac{8\pi|j|}{\varkappa\mu}}\,(x_1+x)^{3/2},$$

а

$$x_1 = \frac{\mu\varkappa E_1^2}{8\pi|j|} \quad \text{и} \quad \eta = \frac{1}{2}\ln\frac{E_0+\sqrt{E_1^2+\dfrac{8\pi|j|}{\mu\varkappa}x_0}}{E_0-\sqrt{E_1^2+\dfrac{8\pi|j|}{\mu\varkappa}x_0}} \tag{29}$$

константы интегрирования.

При токах, удовлетворяющих неравенству

$$|j|\,x_0 \ll \frac{\varkappa}{8\pi}\mu E_1^2, \tag{30}$$

решение (28) для ψ и E переходит в (25). Влияние тока на распределение концентрации электронов n в диэлектрике пренебрежимо мало в окрестности области сильного поля ($x \approx x_0$) вдали от x_0, а $n \approx \frac{|j|}{E_1}$.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Бёр К. В., См. настоящий номер журнала, стр. 36.
2. Бёр К. В., См. настоящий номер журнала, стр. 43.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. А. КОНОРОВА

ТОКИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЭМИССИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ КАТОДА В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Введение

Механизм электрического пробоя твердых диэлектриков до настоящего времени является нерешенной проблемой, несмотря на значительное количество теоретических и экспериментальных работ. Если для полупроводниковых кристаллов с небольшой шириной запрещенной зоны (кремний, германий) экспериментально установлено, что пробою предшествует размножение электронов, обусловленное ударной ионизацией, то для диэлектриков (щелочно-галоидные кристаллы, слюда, стекла и т. д.) более или менее вероятна ударная ионизация. Для диэлектриков до настоящего времени экспериментальное изучение электрического пробоя сводится в основном к исследованию зависимости электрической прочности от различных факторов (температуры, времени и т. п.). Величина электрической прочности может в какой-то мере являться характеристикой материала в том случае, когда образец совершенен, т. е. если имеется совершенный контакт между электродом и кристаллом, если кристалл не содержит микротрещин, натяжений и т. п. и если поле внутри кристалла однородно.

Однако контроль выполнения этих условий весьма затруднен и в некоторых случаях невозможен, а поскольку все эти факторы оказывают влияние на измеряемую величину электрической прочности, сопоставление результатов эксперимента крайне затруднено. С другой стороны, сейчас уже совершенно ясно, что измерение только величины напряжения, соответствующего разрушению образца, не может дать ответа на все вопросы, связанные с явлением электрического пробоя. Поэтому нам представляется целесообразным изучение процессов, которые могут протекать в диэлектриках в сильных полях непосредственно перед пробоем, чему до сих пор не уделялось должного внимания. С этой точки зрения первым привлекающим внимание обстоятельством является зависимость тока, протекающего через диэлектрик в сильных электрических полях, от величины приложенного напряжения.

Рядом авторов было установлено [1—3], что вольт-амперная кривая в сильных полях отклоняется от закона Ома (рис. 1). Так же было установлено, что токи при этих напряжениях имеют электронный характер [4]. Однако до сих пор механизм возникновения этих токов оставался неясным.

В работах Хиппеля [5] было высказано предположение, что в сильных полях начинается эмиссия электронов из металла в диэлектрик. Так как работа выхода из металла в кристалл должна быть меньше, чем из металла в вакуум, то эмиссия электронов может начаться при полях, много меньших, чем 10^7 V см$^{-1}$.

Явление в целом можно представить в следующем виде. Когда поле у катода достигает некоторой определенной величины, электроны в большом количестве пересекают потенциальный барьер и входят в кристалл.

Часть этих электронов захватывается дефектами и образует у катода отрицательный объемный заряд, который уменьшает поле у катода и ограничивает эмиссию. Если бы тепловое освобождение электронов из дефектов отсутствовало, то ток в стационарном состоянии был бы равен нулю. При наличии теплового возбуждения электронные токи будут накладываться на обычный ионный ток и вызовут отклонение вольт-амперной кривой от закона Ома, что и наблюдается на опыте. Если предложенное объяснение правильно, то очевидно, что при наложении на кристалл одиночного пилообразного импульса напряжения импульсный ток должен в значительной степени отличаться от стационарного тока. Если продолжительность импульса такова, что поле к концу импульса остается практически неискаженным, то зависимость тока от напряжения должна соответствовать формуле Фаулера — Нордгейма или Зинера для эмиссии электронов из катода. Импульсные токи должны либо совсем не зависеть от температуры, либо зависеть слабо. На постоянном напряжении электронный ток обусловлен тепловым освобождением электронов с уровней захвата. По абсолютной величине этот ток не может быть велик (что и наблюдается на опыте), а его температурная зависимость должна быть сильной.

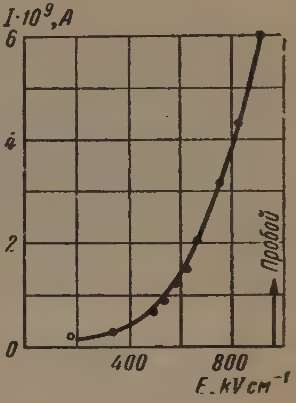


Рис. 1. Зависимость тока от напряженности поля в монокристалле KCl [1]

В настоящей работе исследовались токи в диэлектриках в сильных электрических полях в зависимости от длительности приложения напряжения и температуры.

Эксперимент

Нами была собрана установка для измерения токов проводимости в диэлектриках на импульсах [6]. Использовались пилообразные импульсы длительностью от 50 до 1000 мксек и амплитудой до 10 kV. Емкостные токи компенсировались измерительной схемой, а импульс тока проводимости, соответствующий данному импульсу напряжения, записывался при помощи катодного осциллографа. Измерения производились на одиночных импульсах, а также на периодических с частотой следования 50 Hz. При емкости образца 15—25 pF чувствительность установки была равна 10^{-7} А мм$^{-1}$.

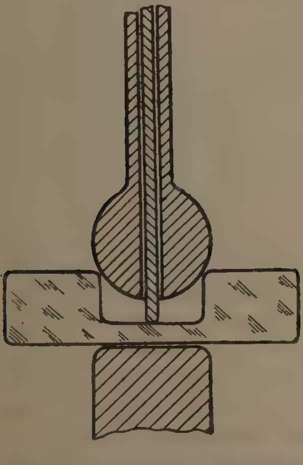


Рис. 2. Образец кристалла с электродами

Объектом исследования служили монокристаллы KBr. В пластинках монокристалла толщиной 4—5 мм высверливались цилиндрические лунки диаметром 7 мм. Толщина образца на дне лунки была равна 0,1—0,2 мм (рис. 2). После изготовления образцы промывались в бензоле и отжигались при температуре на 50° ниже температуры плавления с последующим медленным охлаждением — 0,5 град мин$^{-1}$. Часть образцов обрабатывалась ультразвуком в водном растворе KBr. Электроды наносились испарением металла в вакууме $(3—5) \times 10^{-6}$ мм рт. ст. Перед нанесением электродов в вакууме поверхность образца очищалась газовым разрядом. Большинство экспериментов было проведено на образцах с золотыми электродами.

Следует отметить, что при измерении на импульсах способ нанесения электродов имеет еще большее значение, чем при измерении на постоянном напряжении. Если электрод неплотно прилегает к поверхности образца и имеются островки воздушных включений, то при наложении импульса напряжение будет распределяться обратно пропорционально диэлектрическим проницаемостям и на воздушной прослойке может быть достаточным для пробоя. Пробой прослойки вызывает мгновенный импульс емкостного тока.

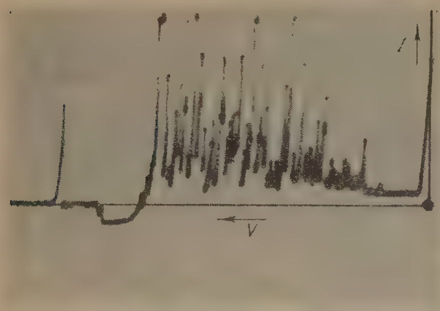


Рис. 3

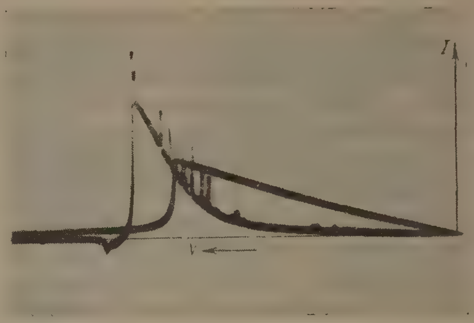


Рис. 4

Рис. 3. Осциллограмма тока для образца с напыленными золотыми электродами без предварительной обработки

Рис. 4. Осциллограмма тока для образца с напыленными золотыми электродами. Поверхность обрабатывалась в вакууме газовым разрядом

При большом количестве пробоев измерение тока по осциллограмме становится практически невозможным. Влияние способа нанесения электродов на вид осциллограмм иллюстрируют рис. 3, 4 и 5.

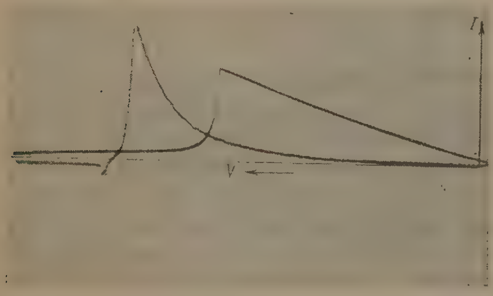


Рис. 5. Осциллограмма тока для образца с напыленными золотыми электродами. Поверхность обрабатывалась ультразвуком в растворе KBr

Нами были измерены токи в кристаллах в полях от 10^4 до 6×10^5 V см$^{-1}$, при температурах от 20 до 200° и при длительности импульса от 100 до 1000 мксек. Были произведены две серии измерений: измерение тока при подаче на образец периодических импульсов и измерение тока в тех же условиях, но при подаче одиночного импульса. При измерении на одиночном импульсе подразумевалось, что до подачи импульса напряжение к образцу не прикладывалось в течение длительного промежутка времени (3—4 часа).

На рис. 6 и 7 показаны осциллограммы тока при сравнительно низких напряженностях поля при длительности импульса 100 и 1000 мксек, при температуре 150° для одного и того же образца. Осциллограммы имеют совершенно различный вид. При длительности импульса 100 мксек форма импульса тока почти повторяет форму импульса напряжения, в то время как при 1000 мксек ток имеет максимум. Абсолютные значения тока при большей скорости подъема напряжения больше, как это можно видеть из тех же осциллограмм. Ни значение тока, ни форма кривой не зависят от того, производилось ли измерение на одиночном импульсе или на повторяющихся.

На рис. 8 показана зависимость импульсной электропроводности кристалла при низких напряженностях поля от температуры $\ln \sigma =$

$=f(1/T)$. Для сравнения там же приведена зависимость проводимости KBr от температуры, снятая на постоянном напряжении. Как видно из рис. 8, обе прямые параллельны.

Зависимость импульсной проводимости от длительности импульса, а также характер температурной зависимости позволяют предполагать, что в первый момент включения напряжения происходит зарядка границ областей неоднородностей внутри кристалла, а также приэлектродных слоев. Ток носит ионный характер, как и при постоянном напряжении, а разница в абсолютных значениях обусловлена различием в распределении поля внутри образца.

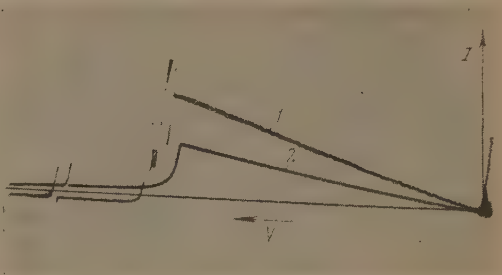


Рис. 6. *1* — Осциллограмма тока при напряжении на образце в конце импульса 800 V и длительности импульса 100 мксек; *2* — градуировка

При измерении на периодических импульсах картина существенно не изменяется при увеличении напряженности поля почти до пробивной. На рис. 9 представлена зависимость тока от напряжения для длительности импульса 100 мксек при температуре 150°. Как видно из рисунка, ток почти следует закону Ома. Токи так же зависят от температуры, как и в области низких напряженностей поля. Повторяемость результатов измерения для одного и того же образца соответствует предполагаемым ошибкам измерения.

Совершенно другие результаты были получены, когда к образцу прикладывался одиночный импульс напряжения. На рис. 10 показана осциллограмма тока, соответствующая максимальной напряженности поля $4 \times 10^5 \mathrm{V cm^{-1}}$, длительности импульса 100 мксек и температуре 150°. Как видно из осциллограммы, при некоторой напряженности поля наблюдается резкий рост тока. При напряженности поля $4 \times 10^5 \mathrm{V\,cm^{-1}}$ ток через образец достигает величины $0{,}8 \cdot 10^{-3}$A, превышая на несколько порядков ток ионной проводимости. При подаче на образец ряда одиночных импульсов ток постепенно затухает и после 15—20 импульсов осциллограмма тока по своему характеру и абсолютным значениям тока не отличается от осциллограмм, полученных на повторяющихся импульсах.

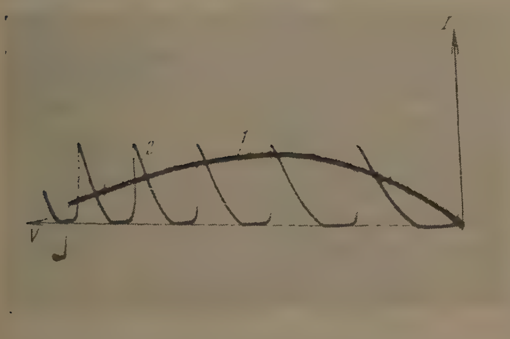


Рис. 7. *1* — Осциллограмма тока при напряжении на образце в конце импульса 800 V и длительности импульса 1000 мксек; *2* — градуировка

По прошествии некоторого довольно значительного промежутка времени (около часа) после приложения ряда импульсов первоначальная картина до некоторой степени восстанавливается, т. е. наблюдается резкий подъем тока на осциллограмме.

Осциллограмма тока, соответствующая длительности импульса 1000 мксек, показана на рис. 11. Здесь, также при определенной напряженности поля, начинается рост тока, но затем ток переходит через максимум и спадает до величины, лишь немного превышающей ионный ток (рис.11, вверху). На рис. 11 (внизу) представлена осциллограмма тока, соответствующая второму импульсу напряжения на образце. Максимум тока также имеет место, но выражен крайне слабо.

Токи в нелинейной части кривой $I = f(U)$ увеличиваются с ростом температуры, однако увеличение это не выражается какой-либо простой математической зависимостью. В таблице приведены результаты измерения для четырех образцов при различных температурах. Как это видно, зависимость от температуры носит нерегулярный характер, и во всяком случае она значительно слабее обычной экспоненциальной зависимости ионной электропроводности кристалла.

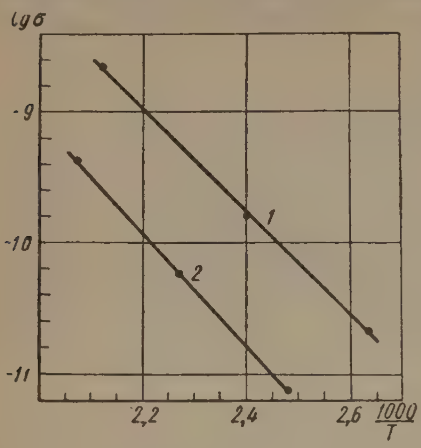


Рис. 8

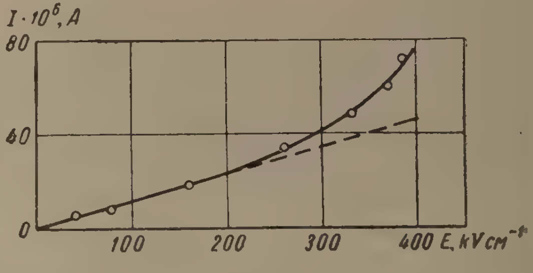


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость проводимости от температуры: *1* — импульс 100 мксек.; *2* — постоянное напряжение

Рис. 9. Зависимость тока от напряженности поля при 150° и импульсе 100 мксек

В заключение следует отметить, что характерной особенностью измерений тока на одиночных импульсах в области нелинейности является плохая воспроизводимость результатов измерений даже для одного и того же образца. Результаты измерений могут отличаться в 2 —1,5 раза при одних и тех же условиях опыта. Лучшее совпадение результатов измерений было получено на образцах, обработанных ультразвуком в растворе KBr. В этом случае даже измерения на разных образцах не дали расхождений, больших, чем в 1,5 раза.

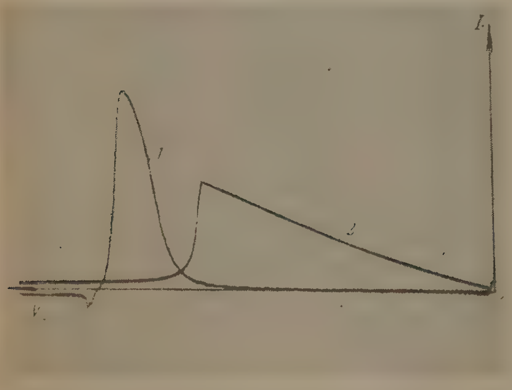


Рис. 10

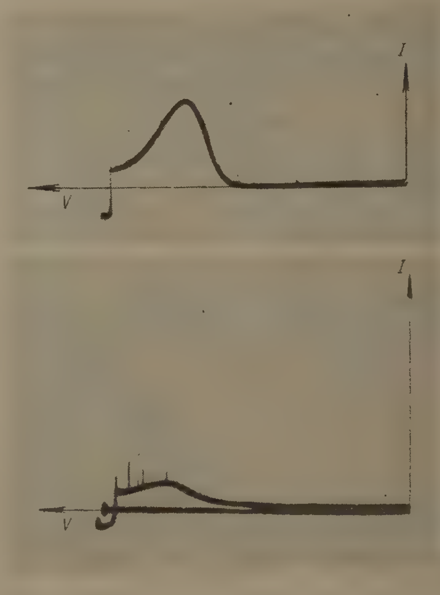


Рис. 11

Рис. 10. *1* — Осциллограмма тока при $E = 400$ kV cm^{-1} и импульсе 100 мксек; *2* — градуировка

Рис. 11. Осциллограммы тока при импульсе 1000 мксек: для первого импульса (вверху), для второго импульса (внизу)

Выводы

Приведенные выше результаты исследования показали, что зависимость тока от напряжения в сильных электрических полях при импульсном напряжении существенно отличается от таковой при постоянном напряжении. В то время как при измерении на постоянном напряжении ток по абсолютной величине равен 10^{-9} A, при измерении на импульсах он достигает необычно большого для KBr значения $10^{-3} \div 10^{-4}$ A при тех же напряженностях поля. Уменьшение тока при увеличении длительности или многократном приложении импульса напряжения свидетельствует о том, что в процессе протекания тока в кристалле образуется объемный заряд, который ослабляет поле в области, где создаются дополнительные носители тока, и тем самым ограничивает ток.

Зависимость тока от температуры

№ образца	$E \cdot 10^{-5}$, V см$^{-1}$	I, μA			
		26° C	100°	150°	200°
50	2,7	—	34	37	158
84	3,25	—	22	244	500
84	3,25	—	—	200	274
84	3,75	—	102	—	1435
85	6	150	460	1900	—
94	3,2	—	273	420	1090

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают предположения, высказанные в первом параграфе статьи.

При некоторой напряженности поля электроны эмитируются в кристалл и обусловливают значительный ток, наблюдаемый на опыте. Так как концентрация дефектов в кристаллах, очевидно, не превышает 10^{15} см$^{-3}$ и поле достаточно сильное, можно думать, что сдвиг этих электронов велик — порядка 10^{-2} см, т. е. соизмерим с толщиной образца. При этом условии за время импульса 10^{-4} сек лишь незначительная часть электронов оседает на дефектах, и поле в кристалле остается неискаженным. Это подтверждается тем обстоятельством, что при подаче второго и даже третьего импульса длительностью 10^{-4} сек при сравнительно небольших, протекающих через образец токах величина тока почти не меняется. Если это так, то зависимость тока от напряженности поля должна удовлетворять уравнению холодной эмиссии При использовании выражения Зинера для вероятности перехода через потенциальный барьер уравнение для плотности тока будет иметь вид:

$$j = \frac{e^3E^2}{8\pi h\varphi} \exp\left(-\frac{\pi^2 ma\varphi^2}{h^2eE}\right),$$

где e и m — масса и заряд электрона, a — постоянная решетки, φ — работа выхода из металла в кристалл, E — напряженность электрического поля.

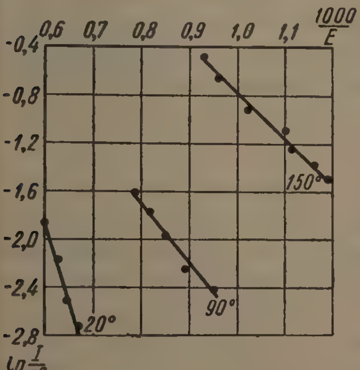


Рис. 12. Зависимость $\ln \frac{I}{E^2}$ от $\frac{1}{E}$ при различной температуре

На рис. 12 представлена зависимость $\ln \frac{I}{E^2} = f\left(\frac{1}{E}\right)$ для одного из образцов при различных температурах. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые. Работа выхода, подсчитанная по наклону прямой, равна 0,6; 0,38 и 0,3 eV для температур 26, 90 и 150°, соответственно. Обработка большого количества осциллограмм показала, что работа выхода несколько изменяется от образца к образцу и даже от опыта к опыту для одного и того же образца. Однако уменьшение работы выхода с ростом температуры наблюдается во всех случаях.

Полученные значения работы выхода значительно ниже ожидаемых из теоретических соображений. Работа выхода из золота в кристалл KBr, вычисленная как разность между наименьшим значением энергии электрона в зоне проводимости кристалла и работой выхода из металла в вакуум, равна 4 eV [7]. Однако присутствие диэлектрика на границе металла может изменить свойства поверхности (например, образование

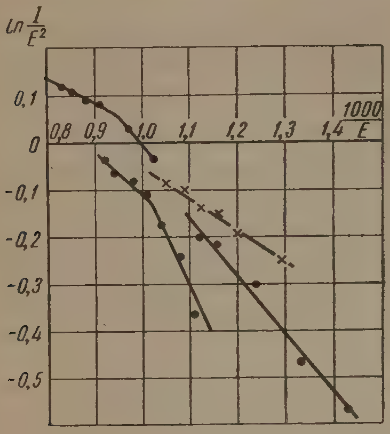


Рис. 13

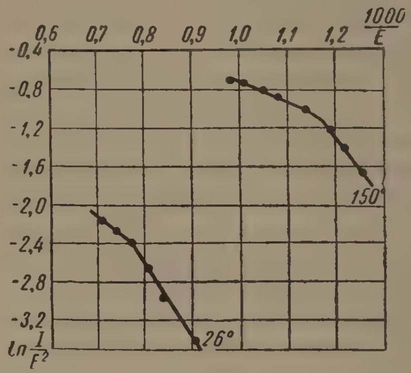


Рис. 14

Рис. 13. Зависимость $\ln\frac{I}{E^2}$ от $\frac{1}{E}$ при 200° для различных образцов при импульсе 200 мксек

Рис. 14. Зависимость $\ln\frac{I}{E^2}$ от $\frac{1}{E}$ при импульсе 100 мксек

одноатомного слоя из атомов одной из компонент кристалла). Поэтому величину 4 eV нельзя рассматривать как единственно возможную.

С другой стороны, можно думать, что поле на границе металл — диэлектрик отличается от среднего расчетного (разность потенциалов, деленная на толщину кристалла) за счет неровностей поверхности или образования ионных объемных зарядов. Таким образом, вопрос о величине истинной работы выхода из металла в кристалл пока остается открытым.

На рис. 13 показана зависимость $\ln\frac{I}{E^2} = f\left(\frac{1}{E}\right)$ для длительности импульса 200 мксек, а на рис. 14 — для 100 мксек, но при бо́льших токах, протекающих через образец. И в том, и в другом случае кривые имеют излом: наклон уменьшается к концу импульса. Следует предполагать, что при бо́льших значениях тока и бо́льших длительностях импульса в кристалле уже начинается формирование объемного заряда, который ограничивает рост тока, что и оказывает влияние на ход кривых рис. 13 и 14.

Характер температурной зависимости тока в нелинейной части вольтамперной кривой позволяет думать, что она обусловлена не природой тока, а является следствием побочных причин. Наиболее вероятной причиной этого, очевидно, является несовершенство контакта между поверхностью кристалла и электродом. Принятые предосторожности (высокий вакуум при нанесении электродов, очистка газовым разрядом поверхности кристалла, промывка кристалла в растворе после обработки) не могут гарантировать полного отсутствия промежуточного слоя между электродом и кристаллом. Плотность этого слоя может меняться с температурой и изменять величину работы выхода. Наличие промежуточного слоя, а также неоднородность поверхности образца, очевидно, должны привести к разбросу экспериментальных значений тока, что и наблюдается в действительности.

Из рассмотрения рис. 9 видно, что при температурах 100÷200° ток в сильных полях, измеренный при наложении на образец повторяющихся импульсов, почти следует закону Ома. В то же время в работе Вальтера и Инге[2] было показано, что при постоянном напряжении при этих температурах зависимость тока от напряжения сильно отклоняется от закона Ома. Это расхождение может объясняться следующими причинами: во-первых, ионный ток в кристалле при импульсном напряжении превышает установившийся ток в несколько раз и, следовательно, сглаживает зависимость от поля, обусловленную электронным током; во-вторых, при повышенных температурах и длительно приложенном напряжении токи могут разогревать образец и, следовательно, сделать зависимость тока от напряжения более сильной.

Автор пользуется случаем поблагодарить Г. И. Сканави за проявленный интерес к работе и совместное обсуждение результатов.

Цитированная литература

1. Hippel A., Phys. Rev., 54, 1096 (1938).
2. Вальтер А., Инге Л., Ж. техн. физ., 6, 141 (1936).
3. Горелик Б. В., Дмитриев В. Т., Ж. техн. физ., 18, 333 (1948).
4. Пружинина-Грановская В., Ж. эксперим. и теор. физ., 7, 506 (1937).
5. Hippel A., Salger R., Phys. Rev., 76, 127 (1947).
6. Конорова Е. А., Лебедев Д. Г., ПТЭ, *4*, 68 (1958).
7. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах.— ИЛ, М., 1950.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. А. АФАНАСЬЕВА, В. С. ВИНОГРАДОВ и Е. А. КОНОРОВА

ЗАВИСИМОСТЬ ТОКА В МОНОКРИСТАЛЛАХ KBr ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И НАПРЯЖЕНИЯ В ПРЕДПРОБИВНЫХ ПОЛЯХ

В работе [1] было показано, что при наложении на образец KBr одиночного импульса напряжения через кристалл протекают значительные токи (10^{-3}—10^{-4} A), на несколько порядков превышающие токи, которые можно наблюдать при постоянном напряжении при тех же напряженностях поля. Это обстоятельство подтверждает гипотезу автоэлектронной эмиссии из катода в кристалл в сильных полях.

В настоящей работе будет показано, что при постоянном напряжении ток через кристалл KBr обусловлен тепловым освобождением электронов в области объемного заряда.

Физика явления и расчет

Явления, происходящие в диэлектрике при наложении высокого напряжения, можно представить себе следующим образом. До некоторой напряженности поля у катода через диэлектрик идет ионный ток. При $E \geqslant E_{\text{крит}}$ начинается холодная эмиссия электронов из катода в диэлектрик. Если в диэлектрике есть один или более уровней захвата, то электроны, осевшие на ловушках, образуют пространственный заряд, который снижает поле у катода и, таким образом, препятствует дальнейшей эмиссии. Если электроны освобождаются с уровней захвата термически, ток через кристалл будет определяться условиями их освобождения, т. е. глубиной уровней. Обычно считают, что в случае наличия одного уровня захвата ток пропорционален квадрату напряжения [2, 3]. Однако наши экспериментальные данные, как будет показано ниже, не согласуются с этим предположением.

Если же в кристалле имеется спектр уровней захвата, картина дополняется рядом существенных черт. При повышении напряжения, конечно, в кристалл будет входить дополнительное количество электронов, т. е. будет расти пространственный заряд. Но, кроме того, рост концентрации захваченных электронов приведет к повышению уровня Ферми, т. е. к заполнению более близких к зоне проводимости уровней захвата. Тем самым термическое возбуждение электронов облегчается, и зависимость тока от напряжения должна быть более сильной, чем в случае одного уровня определенной глубины. Покажем это.

На рис. 1 изображено расположение энергетических уровней за потенциальным барьером. Мы будем считать, что в кристалле установилось квазистационарное состояние. Подобная модель диэлектрика разобрана в работе Роуса [2] для случая, когда между диэлектриком и металлом существует омический контакт, и для $I = I(V)$ получена приближенная формула. Ниже будет показано, что более точную формулу можно получить, исходя из основных уравнений поля.

Пусть $\mathscr{E}(x)$ — дно зоны проводимости, $\mathscr{E}_1(x)$ и $\mathscr{E}_2(x)$ — уровни энергии, между которыми расположены ловушки; $F(x)$ — уровень энергии, ниже которого ловушки заполнены электронами (квазиуровень Ферми). Будем предполагать, что ловушки располагаются равномерно в интервале $\mathscr{E}_1$—

$\mathscr{E}_2$; число их, приходящееся на единицу объема и единичный энергетический интервал, обозначим через $N_{\text{л}\mathscr{E}}$.

Для того чтобы найти ток через диэлектрик, протекающий при наложении сильного поля, строго говоря, надо решать кинетическую задачу. Но мы пойдем по более простому пути, используя систему уравнений, аналогичную той, которая применяется в феноменологической теории полупроводников.

Для стационарной задачи система уравнений имеет вид:

$$j = e\mu nE - eD\frac{dn}{dx}\,; \tag{1}$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e}{\varepsilon}(n + n_{\text{л}}); \tag{2}$$

$$n = N_{\text{эфф}}\exp\left(-\frac{\mathscr{E} - F}{kT}\right); \tag{3}$$

$$n_{\text{л}\mathscr{E}} = \frac{N_{\text{л}\mathscr{E}}}{\exp\left(\dfrac{\mathscr{E}_{\text{л}} - F}{kT}\right) + 1}\,. \tag{4}$$

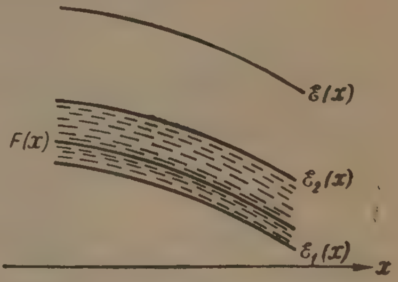


Рис. 1. Схема энергетических уровней

Здесь n — плотность электронов в зоне проводимости, $n_{\text{л}\mathscr{E}}$ — плотность электронов, находящихся на ловушках; μ — подвижность, D — коэффициент диффузии, $e < 0$ — заряд электрона, F — квазиуровень Ферми, $N_{\text{эфф}} = \left(\dfrac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2}$ — эффективная плотность состояний в зоне проводимости.

Выразим $F(x)$ через $n_{\text{л}}(x)$, используя (4):

$$n_{\text{л}}(x) = \int\limits_{\mathscr{E}_1(x)}^{\mathscr{E}_2(x)} \frac{N_{\text{л}\mathscr{E}}\,d\mathscr{E}_{\text{л}}}{\exp\left(\dfrac{\mathscr{E}_{\text{л}} - F}{kT}\right) + 1} = N_{\text{л}\mathscr{E}}(F - \mathscr{E}_1) + kTN_{\text{л}\mathscr{E}} \times$$

$$\times \left\{\ln\left[1 + \exp\left(\frac{\mathscr{E}_1 - F}{kT}\right)\right] - \ln\left[1 + \exp\left(\frac{F - \mathscr{E}_2}{kT}\right)\right]\right\}. \tag{5}$$

Если $F - \mathscr{E}_1 \gg kT$, то даже в самом неблагоприятном случае, когда $\exp\left(\dfrac{F - \mathscr{E}_2}{kT}\right) \approx 1$, можно написать:

$$n_{\text{л}}(x) \approx N_{\text{л}\mathscr{E}}(F - \mathscr{E}_1). \tag{6}$$

Если $\exp\left(\dfrac{F - \mathscr{E}_2}{kT}\right) \ll 1$, то точность соотношения (6) увеличивается. Подставив (6) в (3), получим

$$n = N_{\text{эфф}}\exp\left[\frac{-\Delta\mathscr{E} - \dfrac{n_{\text{л}}(x)}{N_{\text{л}\mathscr{E}}}}{kT}\right] = N_0\exp\left[\frac{n_{\text{л}}(x)}{n_0}\right], \tag{7}$$

где

$$\Delta\mathscr{E} = \mathscr{E} - \mathscr{E}_1,\quad N_0 = N_{\text{эфф}}\exp\left(-\frac{\Delta\mathscr{E}}{kT}\right),\quad n_0 = N_{\text{л}\mathscr{E}}kT.$$

Из (7) можно выразить $n_{\text{л}}(x)$ через n и подставить в уравнение Пуассона (2). Будем предполагать, что

$$n_{\text{л}} \gg n. \tag{8}$$

Тогда получим:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} n_0 \ln \frac{n}{N_0}\,.$$

Пренебрежем в соотношении (1) током диффузии по сравнению с током проводимости (обоснование этого пренебрежения будет дано ниже) и выразим n через ток j и поле E. Уравнение Пуассона принимает вид:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} n_0 \ln \frac{j}{e\mu N_0 E}\,. \tag{9}$$

Вводя обозначения $\frac{4\pi e n_0}{\varepsilon} = \beta\ (\beta < 0)$ и $\frac{j}{e\mu N_0} = \sigma$, мы можем записать (9) в следующей форме:

$$\frac{dE}{dx} = \beta \ln \frac{\sigma}{E}\,. \tag{10}$$

Нам надо получить соотношение, связывающее экспериментально наблюдаемые величины, т. е. получить аналитическое выражение для $j = j(V)$. Точное соотношение можно получить путем графического интегрирования уравнения (10) с учетом граничных условий. Мы такое интегрирование проводить не будем, а попытаемся получить приближенную связь между j и V при некоторых упрощающих допущениях.

Проинтегрировав (10) от 0 до x, получим:

$$\int\limits_{E(0)}^{E(x)} \frac{dE}{\ln \frac{\sigma}{E}} = \beta x. \tag{11}$$

Интегрируя по частям, получим для левой части (11):

$$\int\limits_{E(0)}^{E(x)} \frac{dE}{\ln \frac{\sigma}{E}} = \left(\frac{E(x)}{\ln \frac{\sigma}{E(x)}} - \frac{E(0)}{\ln \frac{\sigma}{E(0)}} \right) - \left(\frac{E(x)}{\ln^2 \frac{\sigma}{E(x)}} - \frac{E(0)}{\ln^2 \frac{\sigma}{E(0)}} \right) + $$
$$+ 2 \int\limits_{E(0)}^{E(x)} \frac{dE}{\ln^3 \frac{\sigma}{E}}\,. \tag{12}$$

При помощи соотношений

$$\int\limits_0^l \frac{E(x)\,dx}{\ln \frac{\sigma}{E(x)}} = \frac{V}{\ln \frac{\sigma}{E(a)}} \qquad 0 < a < l$$

и

$$\int\limits_0^l \frac{E(x)\,dx}{\ln^2 \frac{\sigma}{E(x')}} = \frac{V}{\ln^2 \frac{\sigma}{E(a')}} \qquad \begin{matrix} 0 < a' < l \\ (a < a') \end{matrix}$$

получим

$$\int\limits_0^l \int\limits_{E(0)}^{E(x)} \frac{dE}{\ln \frac{\sigma}{E}} = \left(\frac{V}{\ln \frac{\sigma}{E(a)}} - \frac{E(0)\,l}{\ln \frac{\sigma}{E(0)}} \right) - \left(\frac{V}{\ln^2 \frac{\sigma}{E(a')}} - \frac{E(0)\,l}{\ln^2 \frac{\sigma}{E(0)}} \right) + $$
$$+ 2 \int\limits_0^l \int\limits_{E(0)}^{E(x)} \frac{dE}{\ln^3 \frac{\sigma}{E}}\,. \tag{13}$$

После перегруппировки членов в (13) будем иметь:

$$\int_0^l \int_{E(0)}^{E(x)} \frac{dE}{\ln\frac{\sigma}{E}} = \frac{V - E(0)\,l}{\ln\frac{\sigma}{E(a)}} + \varphi, \tag{14}$$

где

$$\varphi = \frac{E_0 l}{\ln\frac{\sigma}{E(a)}}\left\{1 - \frac{\ln\frac{\sigma}{E(a)}}{\ln\frac{\sigma}{E(0)}}\right\} - \left\{\frac{V - E(0)\,l}{\ln^2\frac{\sigma}{E(a')}} + \right.$$
$$\left. + \frac{E(0)\,l}{\ln^2\frac{\sigma}{E(a')}}\left(1 - \frac{\ln^2\frac{\sigma}{E(a')}}{\ln^2\frac{\sigma}{E(0)}}\right)\right\} + 2\int_0^l \int_{E(0)}^{E(x)} \frac{dE}{\ln^3\frac{\sigma}{E}}. \tag{15}$$

$$\varphi < \frac{E(0)\,l}{\ln\frac{\sigma}{E(a)}}\left(1 - \frac{\ln\frac{\sigma}{E(a)}}{\ln\frac{\sigma}{E(0)}}\right) -$$
$$-\left[\frac{V - E(0)\,l}{\ln^2\frac{\sigma}{E(a')}} + \frac{E(0)\,l}{\ln^2\frac{\sigma}{E(a')}}\left(1 - \frac{\ln^2\frac{\sigma}{E(a')}}{\ln^2\frac{\sigma}{E(0)}}\right)\right] + 2\,\frac{V - E(0)\,l}{\ln^3\frac{\sigma}{E(l)}}$$

если $\ln\frac{\sigma}{E(l)} < \ln\frac{\sigma}{E(x)}$, т. е. абсолютная величина электрического поля увеличивается от 0 к l. Заметим, что второй член в квадратных скобках не может быть больше первого:

$$\left|\frac{V}{E(0)\,l} - 1\right| \geqslant \left|1 - \frac{\ln^2\frac{\sigma}{E(a')}}{\ln^2\frac{\sigma}{E(0)}}\right| \left(\ln\frac{\sigma}{E(0)} > \ln\frac{\sigma}{E(a')}\right).$$

Для того чтобы можно было пренебречь φ по сравнению с первым членом в (14), достаточно, чтобы выполнялись следующие неравенства

$$\frac{1}{\ln\frac{\sigma}{E(a)}} \gg \frac{1}{\ln^2\frac{\sigma}{E(a')}} > \frac{2}{\ln^3\frac{\sigma}{E(l)}}, \tag{16}$$

$$\left|\frac{V}{E(0)\,l} - 1\right| \gg \left|1 - \frac{\ln\frac{\sigma}{E(a)}}{\ln\frac{\sigma}{E(0)}}\right|. \tag{17}$$

Можно также получить более слабые неравенства, но зато более удобные для оценки:

$$\frac{1}{\ln\frac{\sigma}{E(a)}} \gg \frac{1}{\ln^2\frac{\sigma}{E(l)}}; \tag{18}$$

$$\left|\frac{V}{E(0)\,l} - 1\right| \gg \left|1 - \frac{\ln\frac{\sigma}{E(l)}}{\ln\frac{\sigma}{E(0)}}\right|. \tag{19}$$

Если неравенства (16) и (17) выполняются, то мы получаем

$$\frac{V - E(0)\,l}{\ln\frac{\sigma}{E(a)}} = \frac{\beta l^2}{2}. \tag{20}$$

Отсюда находим:

$$j = e\mu N_{\text{эфф}} E(a) \exp\left[-\frac{\Delta\mathcal{E}}{kT} + \frac{\gamma(eV - eE(0)\,l)}{kT}\right], \tag{21}$$

где

$$\gamma = \frac{\mathcal{E}}{2\pi e^2 N_{\text{л}\mathcal{E}}\, l^2}, \quad E(a) \sim \frac{V}{l}. \tag{22}$$

При выводе (21) мы пренебрегали током диффузии по сравнению с током проводимости. Посмотрим, можно ли это делать. Оценим ток диффузии:

$$j_d = -eD\frac{dn}{dx},$$

используя значения плотности n и поля E, полученные без учета j_d. Если $j_d \ll j$, то током диффузии действительно можно пренебречь.

При помощи соотношения Эйнштейна

$$eD = \mu kT$$

получим

$$j_d = -\mu kT\frac{dn}{dx}$$

(мы считаем, что в применяемых на эксперименте полях μ не зависит от поля, и соотношение Эйнштейна справедливо).

Подставляя в j_d $n = \frac{j}{e\mu E}$, а также используя (9), получим:

$$j_d = \frac{4\pi}{\varepsilon}\cdot\frac{n_0 kT}{E^2}\ln\frac{\sigma}{E}\cdot j.$$

Таким образом, должно выполняться

$$\frac{4\pi}{\varepsilon}\cdot\frac{n_0 kT}{E^2}\ln\frac{\sigma}{E} \ll 1.$$

Подставляя в это неравенство значения величин, полученные на опыте, найдем, что

$$\frac{4\pi}{\varepsilon}\cdot\frac{n_0 kT}{E^2}\ln\frac{\sigma}{E} \sim 10^{-4}.$$

Следовательно, неравенство $j_d \ll j$ выполняется. Таким образом, при наличии спектра ловушек ток зависит и от напряжения и от температуры экспоненциально.

$E(0)$ можно получить, приравнивая ток через кристалл к току Зинера, т. е. полагая

$$j = \frac{e^3E^2}{8\pi h\varphi}\exp\left(-\frac{\pi^2 ma\varphi^2}{h^2 eE}\right), \tag{23}$$

где a — постоянная решетки, φ — работа выхода из металла в кристалл.

В формуле (21) условиями на границе металла и диэлектрика определяется член $E(0)$; таким образом, именно он, очевидно, зависит от работы выхода из катода в кристалл. Однако, как уже было предположено ранее (см. неравенство (18)), $E(0)\,l \ll V$. При достаточно больших напряжениях это условие будет, очевидно, соблюдаться. Ток Зинера столь сильно зависит от величины поля в области потенциального барьера, что достаточно очень небольшого изменения этого поля для того, чтобы условие непрерывности тока было соблюдено. Отсюда следует, что работа выхода не может заметно сказываться на величине тока.

Сравнивая (9) с (21), мы видим, что

$$\frac{\sigma}{E(a)} = \exp\left\{\frac{\gamma[eV - eE(0)\,l]}{kT}\right\}. \tag{24}$$

Условия (18) и (19) выполняются при $|\sigma| \gg |E(a)|$. Для этого γ не должна быть очень малой величиной и V должно значительно превосходить $E(0)\,l$. Можно оценить γ, используя (24). Пусть

$$\gamma\,[eV - eE(0)\,l] \gtrsim 5kT. \tag{25}$$

При $V = 4\,\mathrm{kV}$ получим для γ, учитывая, что $E(0)\,l \ll V$,

$$\gamma \gtrsim 3\cdot 10^{-5}. \tag{26}$$

Это дает для плотности уровней захвата при $l = 0{,}015$ см $N_{\text{л}\mathcal{E}} = 10^{15}$.

Мы видим, таким образом, что формула (21) применима в тех случаях, когда напряжения достаточно высоки, а концентрация уровней захвата не очень велика.

Методика и обсуждение основных результатов эксперимента

Для того чтобы получить явление в наиболее чистом виде, необходимо, очевидно, произвести измерения в условиях, когда ионный ток мал, т. е. при пониженных температурах. Так как измеряемые токи могут быть очень малы (порядка 10^{-14} А), нужно было соединить высоковольтную установку с весьма чувствительной измерительной частью, предусмотрев при этом охлаждение образца. Нами была собрана электрическая схема Барта чувствительностью $5\cdot 10^{-15}$ А/дел; высокое напряжение подавалось от сухих батарей и могло изменяться секциями по 900—1200 V до 10 kV; температуру можно было менять от комнатной до —150°.

При такой чувствительности схемы наибольшие трудности были связаны с устранением чрезвычайно слабого коронирования в высоковольтной части и поляризации крепежных деталей в измерительной камере. Следует отметить, что только применение фторопласта помогло избавиться от помех, связанных с поляризационными эффектами.

Методика изготовления образцов описана в работе [1]. На образцы дополнительно наносилось охранное кольцо, которое при измерениях заземлялось (рис. 2). Чтобы исключить влияние влажности, образцы просушивались в термостате при 200° в течение 6—8 час. Затем они заливались при 140° в специальной чашке из фторопласта кремнеорганической жидкостью калорией-2, которая имеет весьма хорошие диэлектрические характеристики и не гигроскопична. Для проверки были произведены контрольные измерения $I = I(V)$ в вакуумной камере, которые привели к таким же результатам. При первых же измерениях было обнаружено, что ток через образец зависит от величины высокого напряжения, которое прикладывалось к нему ранее.

На рис. 3 приведены кривые зависимости тока от времени для различных случаев. Следует отметить, что первоначальная величина тока не восстанавливается даже после нагревания образца. Природа этого явления точно не выяснена, но можно думать, что она объясняется электрической очисткой образца от примесей, имеющих небольшую энергию активации.

Учитывая это, для получения устойчивых результатов мы производили перед измерениями тренировку образцов. Прежде всего к образцу прикладывали напряжение 6,5 kV, и, если он не пробивался, его заливали калорией-2 по способу, указанному выше. Затем на час—полтора на образец снова подавалось 6,5 kV, далее следовал прогрев до 80°, после чего образец был готов к измерениям.

Зависимость тока от напряжения снималась в интервале температур $-50^\circ \div +24^\circ$. На рис. 4 приведена типичная кривая ($t = 0^\circ$). Из рисунка видно, что при любом V можно представить $I = I(V)$ в виде

$$I = \alpha V + I_{\text{нелин}},$$

где α определяется по наклону линейной части, которая относится к ионному току, в данном случае нас не интересующему.

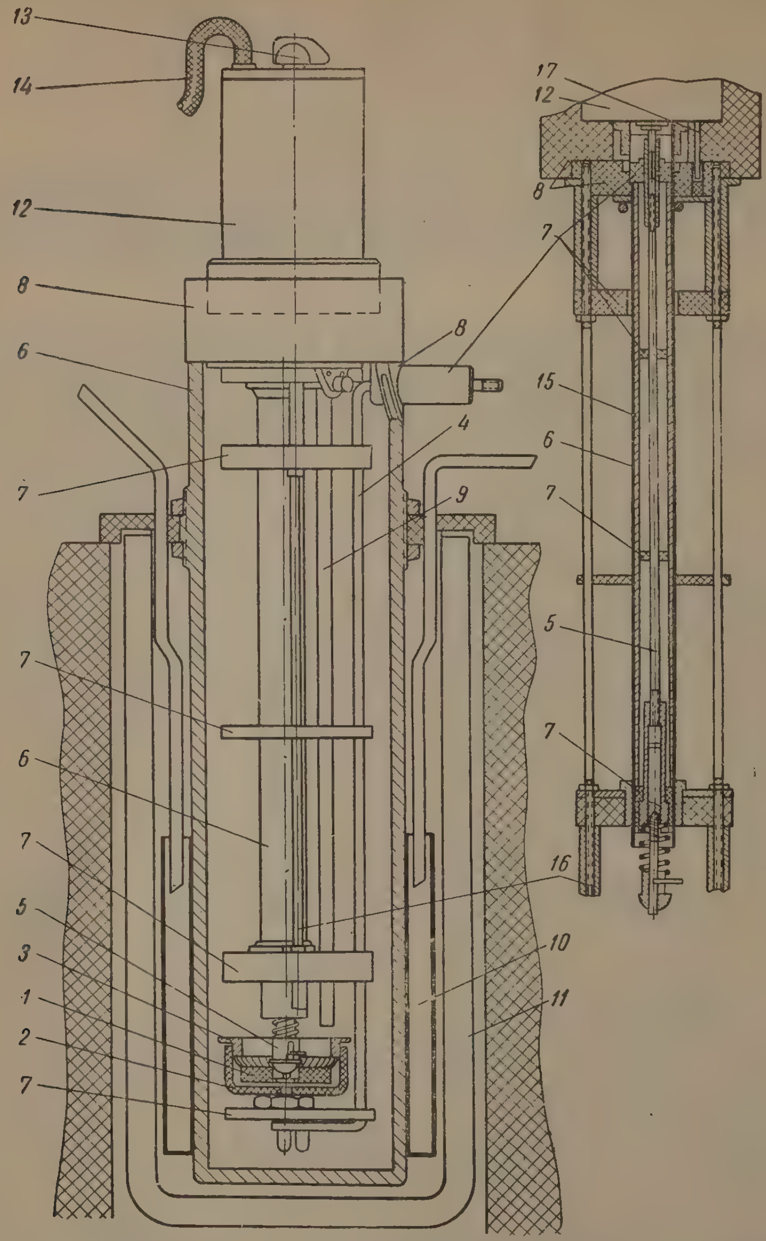


Рис. 2. Разрез измерительной камеры: *1* — образец; *2* — чашка из фторопласта; *3* — металлическая оправка, при помощи которой заземляется охранное кольцо образца; *4* — высоковольтный ввод; *5* — сеточный вывод; *6* — стальные экраны; *7* — шайбы из фторопласта; *8* — шайбы из плексигласа; *9* — вывод термопары; *10* — система охлаждения; *11* — сосуд Дьюара; *12* — стальной корпус, в который вмонтирована электрометрическая лампа и измерительные сопротивления; *13* — переключатель диапазонов измерения; *14* — вывод измерительной схемы; *15* — кварцевая трубка; *16*, *17* — заземление

Все приведенные в дальнейшем изложении кривые относятся к $I_{\text{нелин}}$.

Зависимость $\lg I_{\text{нелин}} = f(V)$ для разных температур приведена на рис. 5. Мы видим, таким образом, что $I_{\text{нелин}} = f(V)$ довольно хорошо описывается экспоненциальной функцией. Для сравнения на рис. 6 приводится зависимость $\sqrt{I_{\text{нелин}}} = f(V)$.

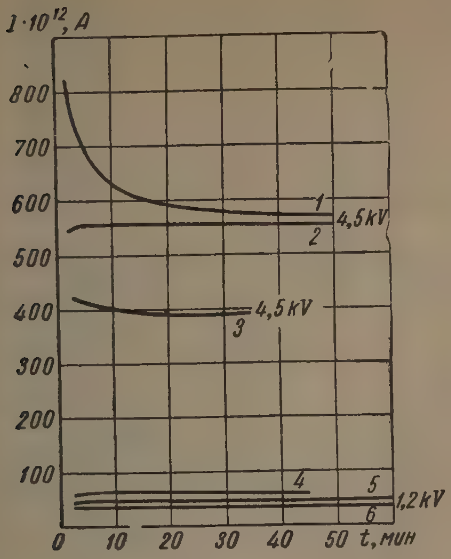


Рис. 3

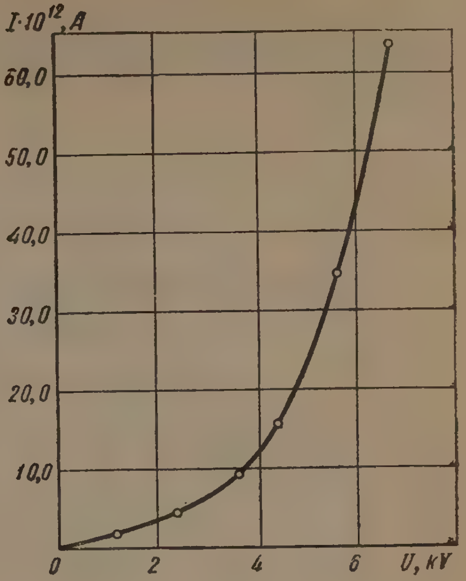


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость тока от времени: *1* и *4* — высокое напряжение приложено к образцу впервые; *2* и *5* — два совпадающих повторных измерения; *3* и *6* — два совпадающих повторных измерения после приложения к образцу напряжения 7,5 kV

Рис. 4. Зависимость тока от напряжения при $t = 0°$C

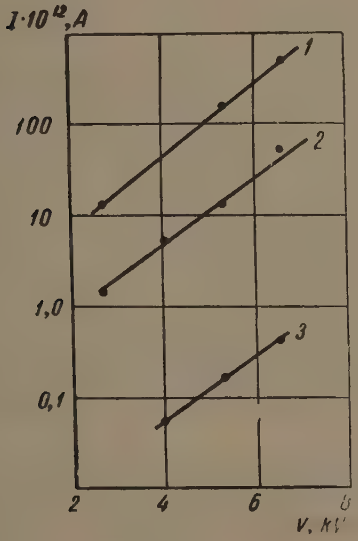


Рис. 5

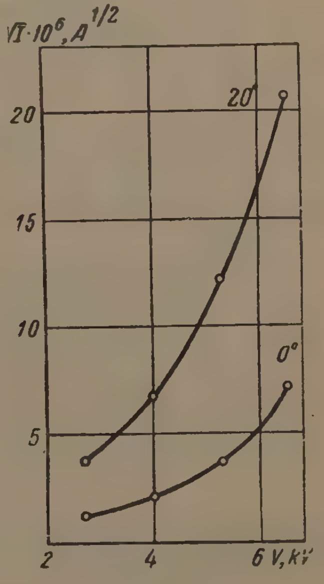


Рис. 6

Рис. 5. То же, что на рис. 4. Экспериментальные точки соответствуют измерениям на одном и том же образце: *1* — при 20°; *2* — при 0°; *3* — при — 50°

Рис. 6. Зависимость $\sqrt{I_{\text{нелин}}}$ от напряжения

По наклону прямых $\lg I_{\text{нелин}} = f(V)$ можно определить $\gamma_{\text{эксп}}$ (см. таблицу), а при помощи $\gamma_{\text{эксп}}$ рассчитать концентрацию ловушек $N_{\text{л}\mathcal{E}}$. Мы видим, что значения $\gamma_{\text{эксп}}$ по порядку величины довольно хорошо согласуются с оценкой по формуле (26). Величина γ несколько зависит от температуры (рис. 5) и в небольших пределах изменяется от образца к образцу (рис. 7), причем эти изменения носят довольно случайный характер. Это можно объяснить тем, что концентрация уровней захвата изменяется с температурой и зависит от образца.

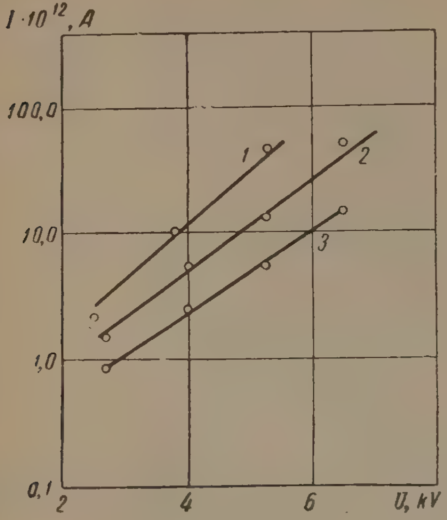


Рис. 7

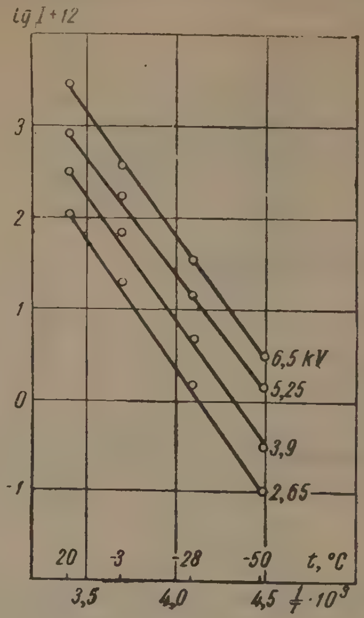


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость $\lg I_{\text{нелин}} = f(V)$ для трех образцов при температуре 0°. Цифры на кривых означают номера образцов

Рис. 8. Зависимость тока от температуры при постоянном напряжении для одного образца

На рис. 8 приведена зависимость $\lg I_{\text{нелин}} = f(1/T)$. Точки хорошо ложатся на прямую. По наклону этой прямой мы определяли энергию активации $\Delta\mathscr{E}$. Она равна примерно 1 eV и несколько изменяется от образца к образцу. Подставляя в (21) экспериментально найденные значения $\gamma_{\text{эксп}}$ и $\Delta\mathscr{E}$, а также $\mu = 10$ см^2 V^{-1} сек$^{-1}$ $N_{\text{эфф}} = 10^{19}$, $E(a) = 10^5$ V см$^{-1}$, $V = 4\times10^3$ V и $l = 0{,}015$ см получим $j \approx 10^{-8}$ A. Эта величина удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Значения $\gamma_{\text{эксп}}$ и $N_{\text{л}\mathscr{E}}$ при различных температурах

t, °C	$\gamma_{\text{эксп}}\times10^5$	$\frac{\gamma_{\text{эксп}}}{kT}\times10^4$	$N_{\text{л}\mathscr{E}}\times10^{-14}$
20	2,3	9,2	3,1
0	2,0	8,6	3,5
—50	1,6	8,4	4,4

Выводы

Таким образом, полученные экспериментальные данные могут быть объяснены на основании предложенной модели кристалла и гипотезы автоэлектронной эмиссии. Следует отметить, что в настоящее время нет экспериментальных данных, указывающих на существование широкой полосы уровней захвата в щелочно-галоидных кристаллах. Однако можно предполагать, что такая полоса имеется, так как края дислокаций, которых в кристалле достаточное количество, могут служить ловушками для электронов сравнительно небольшой глубины. То обстоятельство, что эти уровни ничем ранее себя не обнаружили, вполне естественно, так как концентрация их сравнительно невелика.

Цитированная литература

1. Конорова Е. А., См. настоящий номер журнала, стр. 58.
2. Rose A., Phys. Rev., **97**, 1538 (1955).
3. Lampert M. A., Phys. Rev., **103**, 1648 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. А. ВОРОБЬЕВ и Г. А. ВОРОБЬЕВ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИМПУЛЬСНОГО ПРОБОЯ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

1. Вольт-секундные характеристики

В 30-х гг. были получены вольт-секундные характеристики многих твердых диэлектриков. Большинство работ того времени страдали существенными недостатками экспериментальной методики: не было устранено влияние разрядов в окружающей среде, для регистрации напряжения и времени его воздействия не применялся электроннолучевой осциллограф. Впрочем, работы Лемхауса [1] и Диттерта [2] лишены указанных недостатков.

В 1949 г. Хиппелем и Алжером [3] была получена зависимость электрической прочности монокристаллов KBr от времени воздействия напряжения, показанная на рис. 1. Зависимость имеет необычный для вольт-секундных характеристик вид. Наличие минимума авторы [3] объяснили влиянием ионного и электронного объемных зарядов. Вопрос о запаздывании разряда авторами [3] не обсуждается.

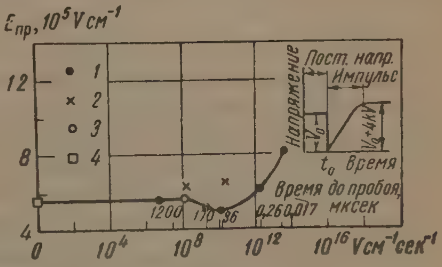


Рис. 1. Зависимость электрической прочности монокристаллов KBr от скорости подъема напряжения [3]. Поле однородное: *1* — импульсы; *2* — постоянное напряжение с последующими импульсами (см. вставку); *3*—60 Hz; *4* — постоянное напряжение

В 50-х гг. в Томском политехническом институте развернулись работы по изучению импульсного пробоя твердых диэлектриков. Была разработана методика генерации и регистрации импульсных напряжений вплоть до 10^{-9} сек.

Воробьев [4] и Кучин [5] получили зависимости электрической прочности монокристаллов NaCl, KCl, KBr и KJ от времени воздействия напряжения, подобные полученной для KBr Хиппелем и Алжером [3].

Однако минимум сдвинут по времени примерно на порядок в сторону меньших времен. Как показал Мельников [6], это связано с тем, что в работе [3] образцы отжигались, а в работах [4, 5] отжиг образцов не производился. Однако авторы [4, 5] по-иному, чем в работе [3], объясняют характер вольт-секундных характеристик для кристаллов щелочногалоидных солей. Они [4, 5] приняли, что в исследованных монокристаллах образуется только один, ионный объемный заряд, который ведет к увеличению электрической прочности. На то, что объемный заряд является ионным, указывает то обстоятельство, что вольт-секундные характеристики исследованных кристаллов при температуре 0° и ниже, когда движение ионов затруднено, не имеют минимума.

Повышение электрической прочности при экспозиции $1\cdot10^{-7}$ сек и меньше объясняется запаздыванием разряда. Во всем интервале экспозиций сохраняется пропорциональность электрической прочности энергии кристаллической решетки, как это впервые установил Воробьев [7а].

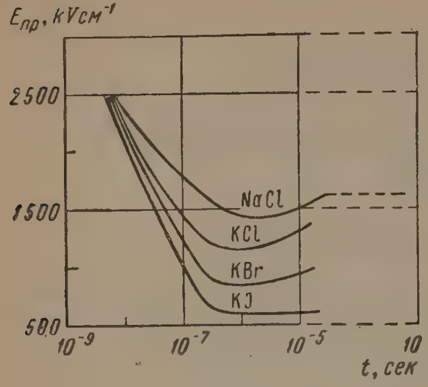


Рис. 2

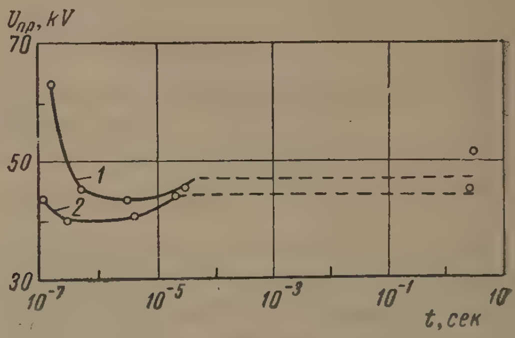


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость электрической прочности монокристаллов NaCl, KCl, KBr и KJ от времени воздействия напряжения. Поле однородное (по Г. А. Воробьеву и М. А. Мельникову)

Рис. 3. Вольт-секундные характеристики каменной соли ([100] d = 0,7 мм), при пробое в неоднородном поле (по Г. А. Воробьеву): *1*— отрицательное острие; *2* — положительное острие

Мельников [8] продлил вольт-секундные характеристики монокристаллов NaCl, KCl, KBr и KJ в область экспозиций 10^{-9} сек. На рис. 2 представлены вольт-секундные характеристики монокристаллов NaCl, KCl, KBr и KJ, по данным [4, 8].

При экспозиции $5\cdot10^{-9}$ сек значения электрической прочности кристаллов NaCl, KCl, KBr и KJ сближаются. Плесснер [9] получил непрерывное увеличение электрической прочности тонких пленок KBr, NaF и CaF_2 с уменьшением экспозиции от нескольких секунд до 10^{-6} сек, что обусловлено, по мнению автора, тепловыми и поляризационными эффектами.

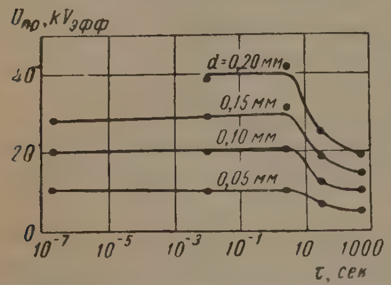


Рис. 4. Вольт-секундные характеристики стекла. Поле однородное (по А. Ф. Вальтеру и Л. Д. Инге)

На рис. 3 представлены вольт-секундные характеристики каменной соли при пробое в неоднородном поле, полученные Воробьевым [7б]. В области малых экспозиций пробивное напряжение растет значительно быстрее при отрицательной полярности острия. Обнаружено [7б], что и в неоднородном поле сохраняется пропорциональность пробивного напряжения энергии кристаллической решетки.

Кевролева [10] проводила в Томском политехническом институте опыты по изучению кристаллогидратов. Подъем вольт-секундных характеристик в области малых экспозиций такой же, как и в кристаллах щелочно-галоидных солей.

Большой научный и практический интерес представляет изучение пробоя слюды и многих аморфных диэлектриков, обладающих высокой электрической прочностью и применяющихся в качестве изоляционных материалов. Конорова [11] снимала зависимость электрической прочности слюды толщиной $5\cdot10^{-4}$ см в пределах экспозиций $1\cdot10^{-6}\div5\cdot10^{-8}$ сек ли не обнаружила изменения электрической прочности. Мельников [12] в Томском политехническом институте получил зависимость электрической прочности слюды толщиной $4 \cdot 10^{-3}$см от времени воздействия напряжения в пределах экспозиций $1 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-9}$ сек, причем при наименьшей экспозиции $5 \cdot 10^{-9}$ сек обнаружено повышение электрической прочности слюды, которое составило 15%. Вальтер и Инге [13] исследовали вольт-секундные характеристики стекла, представленные на рис. 4. Влияния запаздывания разряда не обнаружено.

Мельников [12] исследовал вольт-секундные характеристики некоторых полимеров. На рис. 5 представлены полученные им зависимости для органического стекла, полистирола, тефлона, пленочных материалов — стирофлекса и фторопласта - 4, а также для слюды. Во всех случаях повышение электрической прочности обнаружено только при наименьшей экспозиции $5 \cdot 10^{-9}$ сек, которое составляет $15 \div 20\%$.

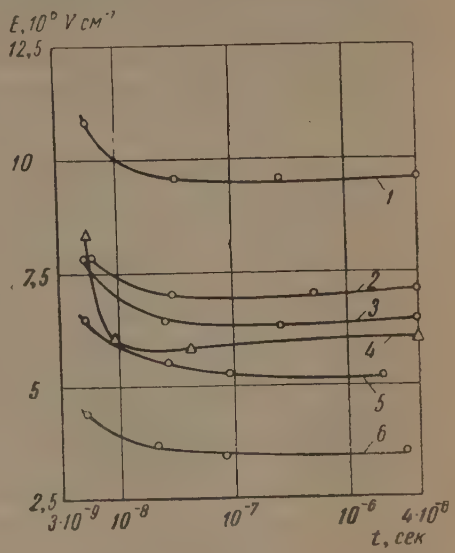


Рис. 5. Зависимость электрической прочности стирофлекса (*1*), пленки тефлона (*2*), слюды (*3*), органического стекла (*4*), полистирола (*5*) и тефлона сплошного (*6*) от времени воздействия напряжения. Поле однородное (по М. А. Мельникову)

Астафуров [14] в Томском политехническом институте исследовал вольт-секундные характеристики каменной соли, речного льда, парафина и органического стекла при пробое в больших толщинах. На рис. 6 представлены полученные им вольт-секундные характеристики льда. В перечисленных твердых диэлектриках обнаружено влияние запаздывания разряда, однако лишь при экспозициях порядка нескольких микросекунд, т. е. при значительно бо̀льших, чем в случае образцов твердых диэлектриков толщиной порядка десятых долей миллиметра.

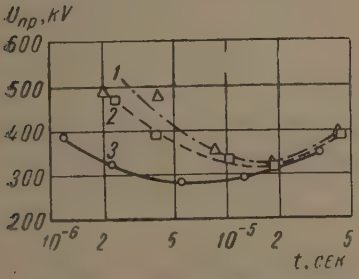


Рис. 6. Вольт-секундные характеристики льда (по А. В. Астафурову [14]): *1* — отрицательное острие, d = 15 мм; *2* — однородное поле, d = 10 мм; *3* — положительное острие, d = 15 мм

Проведенные в Томском политехническом институте исследования вольт-секундных характеристик некоторых твердых диэлектриков позволяют сделать некоторые сравнения с вольт-секундными характеристиками жидких диэлектриков и воздуха.

На рис. 7 представлены вольт-секундные характеристики слюды, стирофлекса, каменной соли, гексана и воздуха. По оси ординат отложен коэффициент импульса, представляющий отношение электрической прочности при данной экспозиции к электрической прочности при экспозиции порядка 10^{-6} сек. Пробивные напряжения приведенных диэлектриков при экспозиции 10^{-6} сек близки между собой (12—15 kV). Видно, что при пробивном напряжении (статическом) порядка нескольких десятков киловольт в случае подачи импульса напряжения с крутым фронтом пробивное напряжение будет возрастать в следующем порядке: твердый диэлектрик, газ, жидкость.

На рис. 8 представлены вольт-секундные характеристики льда, трансформаторного масла и изолятора ИШД-35 (воздушный промежуток). По оси ординат отложен коэффициент импульса. Видно, что кривые разнятся незначительно. Коэффициент импульса для трансформаторного масла отсчитывался от уровня, соответствующего экспозиции $10^{-5} \div 10^{-1}$ сек. При увеличении экспозиции свыше 10^{-1} сек пробивное напряжение трансформаторного масла падает вследствие влияния примесей и тепловых эффектов.

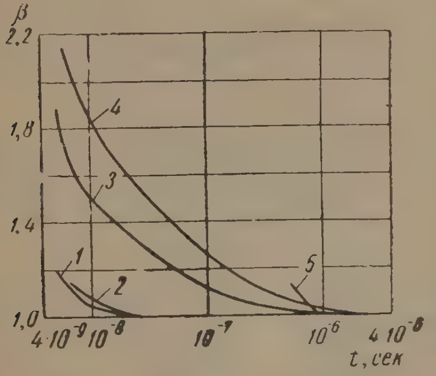


Рис. 7

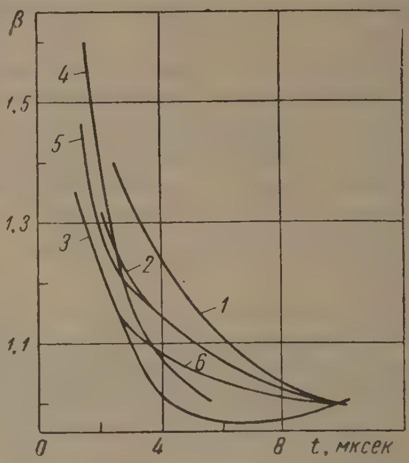


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость коэффициента импульса слюды (*1*), органического стекла (*2*) [12], каменной соли (*3*) [12], гексана (*4*) [15] и воздуха (*5*) [12] от времени воздействия напряжения. Статическое пробивное напряжение: *1*—14,4 kV; *2*—11,4 kV; *3*—11,6 kV; *4*—12,8 kV; *5*—16 kV

Рис. 8. Зависимость коэффициента импульса льда речного (*1*, *2*, *3*) [14], трансформаторного масла (*4*) [16] и изолятора ИШД-35 (*5*, *6*) [17]. Статическое пробивное напряжение *1* (отрицательное острие) — 360 kV; *2* (однородное поле) — 340 kV; *3* (положительное острие) — 276 kV; *4* (отрицательное острие) — 290 kV; *5* (отрицательный импульс) — 300 kV; *6* (положительный импульс) — 250 kV

Приведенные на рис. 7 и 8 данные далеко не исчерпывают практических потребностей. Необходимо экспериментально определить вольт-секундные характеристики ряда практически важных твердых диэлектриков (фарфор, эбонит, бакелит, миканит и др.) различной толщины.

2. Запаздывание разряда

Время запаздывания разряда в общем случае состоит из статистического времени запаздывания и времени формирования разряда.

Теория статистического времени запаздывания применительно к твердым диэлектрикам была развита Зейтцем [18]. Кавамура, Окура и Кикуши [19] произвели попытку определить статистическое время запаздывания в слюде, стекле и монокристаллах KCl. Прямоугольные импульсы с одной амплитудой длительностью T подавались на образец твердого диэлектрика, пока последний не пробивался. Определялось число поданных импульсов n до пробоя образца. Произведение $n \cdot T$ принималось за статистическое время запаздывания. Получились следующие значения nT: для стекла — менее $3 \cdot 10^{-8}$ сек; для KCl $3 \cdot 10^{-7}$ при перенапряжении 4% и менее $3 \cdot 10^{-8}$ сек при перенапряжении 10%; для слюды

10^{-4} сек при перенапряжении 10%. Поскольку в данных экспериментах на диэлектрик воздействовало много импульсов, то вероятнее всего, что авторы [19] измерили не статистическое время запаздывания, а длительность какого-либо накопительного эффекта.

Штригель [20] определял запаздывание разряда во многих твердых диэлектриках. Он произвел формальное разделение времени запаздывания, не выявив, существует ли действительно в твердых диэлектриках статистическое время запаздывания или нет. Такое же формальное разделение времени запаздывания разряда в монокристаллах KCl и серы произвели Инуиши и Суита [21].

Вальтер и Инге [22] исследовали вольт-секундные характеристики нерентгенизованных и рентгенизованных образцов каменной соли. Разницы в характеристиках не обнаружено. Поле было неоднородное, краевые разряды не были устранены. В неоднородном поле, как показано в работе [23], влияние окраски очень мало.

Однако проведенные в Томском политехническом институте [23] опыты по пробою в однородном поле рентгенизованной и нерентгенизованной каменной соли при экспозиции $3 \cdot 10^{-8}$ сек также показали, что нерентгенизованные образцы, а также рентгенизованные при освещении и без освещения имеют практически одинаковую электрическую прочность. Это указывало на то, что статистическое время запаздывания разряда в каменной соли значительно меньше $3 \cdot 10^{-8}$ сек. Было высказано предположение, что в твердых диэлектриках, имеющих электрическую прочность порядка 10^6 V $см^{-1}$ и больше, поставщиком свободных электронов является холодная эмиссия с катода и электростатическая ионизация материала диэлектрика.

Мельников [24] в Томском политехническом институте, пробивая рентгенизованные и нерентгенизованные монокристаллы NaCl и KBr, обнаружил разницу в значениях для рентгенизованных и нерентгенизованных образцов и определил величину статистического времени запаздывания в $5 \cdot 10^{-10}$ сек.

Воробьев [4] определял время запаздывания разряда $t_з$ в кристаллах щелочно-галоидных солей, исходя из вольт-секундных характеристик по осциллограмме пробоя. Автор пренебрег статистическим временем запаздывания и принял поэтому $t_з = t_ф$, где $t_ф$ — время формирования разряда.

Была определена средняя скорость распространения разряда:

$$v_{ср} = \frac{d}{t_ф}$$

(d — толщина диэлектрика в месте пробоя).

Аналогично определяли $t_ф$ и $v_{ср}$ Кевролева [10] в кристаллогидратах и Астафуров [14] в некоторых твердых диэлектриках большой толщины. Результаты всех этих измерений сведены в следующей таблице.

Из данных таблицы можно сделать ряд заключений:

1) $t_ф$ уменьшается, а $v_{ср}$ повышается с увеличением перенапряжения;

2) $t_ф$ возрастает с увеличением толщины;

3) $v_{ср}$ больше при положительной полярности острия, чем при отрицательной.

Такие же закономерности наблюдаются и при пробое газов. Эта аналогия косвенно указывает на то, что при пробое твердых диэлектриков имеет место процесс ударной ионизации электронами или стримерный процесс.

Если принять толщину KBr в опытах Хиппеля и Алжера [3] в 0,1 мм (точно толщина не указана), то средняя скорость распространения разряда определяется из вольт-секундной характеристики (рис. 2) величиной $2 \cdot 10^6$ см $сек^{-1}$. Такая скорость, если исходить из представлений авторов [3], соответствует скорости образования электронного объемного заряда в KBr. Сам процесс разряда, по их мнению, происходит значительно быстрее.

Мельников [12] определил время запаздывания разряда $t_з$ в слюде, органическом стекле, полистироле, тефлоне, стирофлексе и фторопласте-4. Определение средней скорости распространения разряда по формуле $v_{ср} = d/t_з$ дает заниженные значения, так как при экспозиции $5 \cdot 10^{-9}$ сек в указанных диэлектриках, возможно, имеется статистическое время запаздывания, как это было получено для монокристаллов NaCl и KBr. Однако в указанных твердых диэлектриках статистическое время запаздывания будет меньше, чем в NaCl и KBr, ввиду большей электрической прочности.

Диэлектрик	Толщина, мм	Форма поля	Перенапряжение, %	$t_ф$, 10^{-8} сек	$v_{ср}$, 10^6 см сек$^{-1}$	Автор
NaCl	0,15	Однор.	14	1,7	0,88	[4]
	0,3		17,9	3	1,00	
KCl	0,15		16,2	1,6	0,94	
KBr	0,15		29,5	2,2	0,68	
KJ	0,15		28,4	2,1	0,72	
NaCl	0,7	— Острие		5,1	1,37	
	0,7	+ Острие		0,9	7,77	
Тальк	0,14	Однор.	50	1,91	0,79	[10]
Гипс	0,15		18,8	2,18	0,69	
Сегнетова соль	0,15		29,1	1,67	0,9	
NaCl	10	— Острие	78	79	1,26	[14]
	10	+ Острие	12,5	5	18,5	
Лед	10	Однор.	20,5	69	1,45	
	15	— Острие	30,5	92	1,63	
	15	+ Острие	18,5	38	3,96	
Парафин	34	Однор.	12	18	18,9	
	34	— Острие	29,5	25	13,6	
	34	+ Острие	32,5	18	18,6	

Подсчитанная автором средняя скорость распространения разряда $v_{ср} = d/t_з$ составляет $4 \div 7 \cdot 10^6$ см $\cdot$ сек$^{-1}$, т. е. значительно больше, чем в кристаллах щелочно-галоидных солей, что обусловлено, вероятно, высокой электрической прочностью первых.

Инуиши и Суита [21] определяли время запаздывания для монокристаллов KCl и серы при пробое на прямоугольных импульсах в слабо неоднородном и резко неоднородном полях. Авторы [21], следуя Штригелю [20], формально разделяли время запаздывания разряда на статистическое время запаздывания σ и время формирования разряда $T_ф$. Исходя из данных для $T_ф$, они определили скорость электронов, что вернее назвать средней скоростью распространения разряда. Эта величина значительно меньше, чем по данным исследований Томского политехнического института [4, 25].

Сончик [25] определял время запаздывания разряда в монокристаллах NaCl, KCl, KBr и KJ при пробое одиночным прямоугольным импульсом. Обнаружено, что средняя скорость распространения разряда возрастает: 1) с увеличением перенапряжения, 2) с увеличением энергии решетки и 3) при положительной полярности острия.

Мельников [26], применяя метод отсечки напряжения на образце, получил неполные разряды в каменной соли. Меняя момент отсечки напряжения, он определил скорость распространения канала разряда по толщине диэлектрика. Эта скорость увеличивается по мере продвижения канала от острия к плоскости и лежит в пределах $10^5 \div 10^6$ см сек$^{-1}$. Таким образом, мнение Хиппеля и Алжера [3], что подъем вольт-секундной характеристики в области малых экспозиций (рис. 2) обусловлен запаздыванием в образовании электронного объемного заряда, а не запаздыванием разряда, следует считать опровергнутым прямыми экспериментами Мельникова [26].

3. Зависимость пробивного напряжения от толщины

Астафуров [12] исследовал зависимости пробивного напряжения каменной соли, льда, органического стекла и парафина от толщины. При пробое как в однородном, так и в неоднородном полях пробивное напряжение растет медленнее, чем увеличивается толщина.

Во всех исследованных твердых диэлектриках обнаружен один и тот же эффект полярности: пробивное напряжение выше при отрицательной полярности острия. Такой же эффект полярности имеет место и в воздухе.

Зависимости пробивного напряжения на импульсах от толщины удовлетворительно описываются уравнением вида

$$U_{\text{пр}} = AKv^{0,25}d^n,$$

где A и n зависят от материала диэлектрика; K — коэффициент, зависящий от конфигурации поля и полярности электрода — острия; v — скорость возрастания напряжения на фронте импульса в точке 0,5 $U_{\max}$ (v учитывает запаздывание разряда с уменьшением экспозиции); d — толщина диэлектрика.

Полученная зависимость $U_{\text{пр}} = f\,(d)$ представляет большой практический интерес. Дальнейшая задача состоит в экспериментальном исследовании зависимости $U_{\text{пр}} = f\,(d)$ и нахождении аналитической зависимости для других, особенно практически применяемых твердых диэлектриков.

4. Некоторые другие закономерности импульсного пробоя твердых диэлектриков

Исходя из представлений ударной ионизации при рассмотрении процесса пробоя твердых диэлектриков, можно наметить такие стадии пробоя: стадия формирования разряда, которая отмечается на осциллограмме как время запаздывания разряда (если можно пренебречь статистическим временем запаздывания), стадия очень быстрого (катастрофического) уменьшения сопротивления образца, сопровождающаяся быстрым падением напряжения на образце, и стадия разряда, в которой ток через образец определяется параметрами цепи испытания. Имеются теоретические разработки и некоторые экспериментальные данные относительно первой стадии разряда, кратко изложенные в данном обзоре. О физических процессах в двух других стадиях данных очень мало.

В Томском политехническом институте получены некоторые данные относительно второй стадии. Сончик [25] и Воробьев [27] установили, что время спада напряжения при пробое образца примерно на порядок меньше, чем время формирования разряда. В воздухе также длительность второй стадии значительно меньше, чем стадии формирования разряда. По данным Сончика [25], время формирования разряда и время спада напряжения в монокристаллах щелочно-галоидных солей уменьшается с увеличением энергии кристаллической решетки.

Торбин [28] измерил пробивные токи в каменной соли. В момент, соответствующий спаду напряжения на образце, ток имеет выброс, аналогичный выбросу в стадии главного разряда при пробое длинных воздушных промежутков.

Мельников [26] установил, что диаметр канала разряда при неполном пробое в 15—20 раз меньше диаметра канала разряда при полном пробое. Это показывает, что основное разрушение диэлектрика происходит во второй или третьей стадии.

5. Основные выводы

Установлены следующие закономерности импульсного пробоя твердых диэлектриков.

1. При больших толщинах в твердых диэлектриках обнаруживается эффект полярности: пробивное напряжение больше при отрицательной полярности острия, чем при положительной.

2. Средняя скорость распространения: а) больше при положительной полярности острия, чем при отрицательной, б) возрастает с увеличением перенапряжения.

3. Время формирования разряда увеличивается с увеличением толщины диэлектрика.

4. Длительность второй стадии пробоя в кристаллах щелочно-галоидных солей примерно на порядок меньше времени формирования разряда.

Эти закономерности характерны и для пробоя газов, что косвенно указывает, что в твердых диэлектриках имеет место при пробое ударная ионизация или стримерный механизм.

Установлена связь некоторых характеристик пробоя кристаллов щелочно-галоидных солей с энергией кристаллической решетки: а) электрическая прочность в широком временном и температурном интервалах пропорциональна энергии решетки; б) время формирования разряда и длительность второй стадии меньше у кристаллов, имеющих большую величину энергии кристаллической решетки.

Прочие закономерности

1) Вольт-секундные характеристики монокристаллов щелочно-галоидных солей имеют ковшеобразный характер, обусловленный, с одной стороны, влиянием объемного заряда, с другой — запаздыванием разряда;

2) средняя скорость распространения разряда в твердых диэлектриках имеет порядок 10^6 см сек$^{-1}$ и уменьшается с повышением температуры;

3) пробивное напряжение в однородном и неоднородном полях растет медленнее, чем увеличивается толщина диэлектрика; зависимость пробивного напряжения многих твердых диэлектриков от толщины описывается уравнением одного типа.

6. Некоторые задачи дальнейших исследований

Практика конструирования изоляции электрических аппаратов и теория электрического пробоя твердых диэлектриков нуждаются в дальнейших экспериментальных и теоретических исследованиях. К числу таких экспериментальных исследований можно отнести следующие.

1. Определение вольт-секундных характеристик твердых изолирующих материалов при пробое в различных условиях (форма поля, толщина, температура), а также таких изоляционных промежутков, как маслобарьерная изоляция, поверхность твердого диэлектрика в воздухе и масле.

2. Исследование свечения канала при формировании разряда и при полном пробое. По спектру свечения можно будет судить о характере ионизационных процессов.

3. Исследование предпробивных токов, нужное для знания ионизационных процессов при формировании разряда.

4. Измерение импульсной электропроводности твердых диэлектриков. Изменение импульсной электропроводности во времени выявит влияние объемного заряда. Изменение импульсной электропроводности при изменении напряженности поля позволит яснее судить о характере ионизационных процессов.

Следует отметить недостаточную разработку теории электрического пробоя твердых диэлектриков. Современные теории электрического пробоя твердых диэлектриков не рассматривают развитие разряда в пространстве и времени. В результате этого теории не могут предсказать зависимости пробивного напряжения твердых диэлектриков от формы поля, от расстояния между электродами, от физико-химических характеристик вещества. Поэтому в Томском политехническом институте при объяснении получаемых результатов по пробою твердых диэлектриков обращаются к аналогиям при пробое воздуха.

Для составления феноменологической теории электрического пробоя твердых диэлектриков, по нашему мнению, можно многое позаимствовать из теории пробоя газов, рассмотреть процесс развития разряда в пространстве и времени. При этом, разумеется, должны учитываться характеристики твердого тела. Можно, например, указать на некоторые особенности, которые, в отличие от газов, могут иметь место в твердых диэлектриках: 1) влияние объемного заряда; 2) влияние холодной эмиссии с катода и электростатической ионизации в диэлектрике; 3) большая линейная плотность ионизации, которая может обусловить сильное влияние полярности электродов, а также переход к стримерному процессу при сравнительно малых межэлектродных расстояниях; 4) сильные местные поля могут вызывать местные механические разрушения, которые будут способствовать прорастанию разряда.

Разработанные в указанном направлении теории электрического пробоя твердых диэлектриков дали бы целеустремленную направленность экспериментальным исследованиям, что способствовало бы более быстрому изучению сложного явления электрического пробоя твердых диэлектриков.

Томский политехнический институт

Цитированная литература

1. Lemhaus F., Arch. Elektrotechnik, 32, 281 (1938).
2. Биндер Л., Блуждающие волны в электрических сетях.—ОНТИ, М.-Л., 1935.
3. Hippel A., Alger R. S., Phys. Rev., 76, 127 (1949).
4. Воробьев Г. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 30, 256 (1956).
5. Кучин В. Д., Докл. АН СССР, 114, 301 (1957).
6. Мельников М. А. Изв. МВО СССР. Физика, *6*, 173 (1958).
7. а. Воробьев А. А., Тр. Сиб. физ.-техн. ин-та, 5, 234 (1939); б. Воробьев Г. А., Изв. Томского политехн. ин-та, 91, 89 (1956).
8. Мельников М. А., Изв. МВО СССР. Физика, *5*, 12 (1958).
9. Plessner K. W., Proc. Phys. Soc., 60, 243 (1948).
10. Кевролева К. М., Электрическая прочность и некоторые свойства кристаллогидратов. Диссертация.— Томск, 1956.
11. Конорова Е. А., Изв. Томского политехн. ин-та, 91, 73 (1955).
12. Мельников М. А., Электричество, 2, 64 (1959).
13. Вальтер А. Ф., Инге Л. Д., Ж. прикл. физ., 6, 3 (1929).
14. Астафуров А. В., Исследование пробоя твердых диэлектриков в больших толщинах. Диссертация.— Томск, 1958.
15. Crowe R. W., J. Appl. Phys., 27, 156 (1956).
16. Под редакцией Л.И.Сиротинского. Техника высоких напряжений, ч. II, стр.168.— ГЭИ, М., 1953.
17. Залесский А. М. Аппараты высокого напряжения, стр. 254.— ГЭИ, М., 1954.
18. Seitz F., Phys. Rev., 76, 1376 (1949).
19. Kawamura H., Ohkura H., Kikuchi T., J. Phys. Soc. Japan, 9, 541 (1954).
20. Strigel R. S., Elektrische Stossfestigkeit.— Berlin, 1939.
21. Inuishi Y., Suita T., J. Phys. Soc. Japan, 74, 150 (1954).
22. Вальтер А. Ф., Инге Л. Д., Докл. АН СССР, 2, 65 (1934).
23. Воробьев А. А., Воробьев Г. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 397 (1958).
24. Мельников М. А., Ж. экспер. и теор. физ., 36, 613 (1959).
25. Сончик К. К., Исследование запаздывания разряда в твердых диэлектриках. Диссертация.— Томск, 1958.
26. Мельников М. А., Сб. Тр. 2-й Всесоюзной конференции по физике диэлектриков.— Изд. АН СССР, М., 1960.
27. Воробьев Г. А., Изв. Томского политехн. ин-та, 91, 79 (1956).
28. Торбин Н. М., Сб. Тр. 2-й Всесоюзной конференции по физике диэлектриков.—Изд. АН СССР, М., 1960.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Ф. ОБЕНАУС

ПРОБИВНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ ТОЛСТЫХ ИЗОЛИРУЮЩИХ СЛОЕВ В НЕОДНОРОДНОМ ПОЛЕ*

Для применения изоляции в высоковольтных установках необходимо знать зависимость между пробивным напряжением $U_{\text{пр}}$ и толщиной изолирующего материала s. Изоляция большой толщины используется как для крепления токоведущих частей в жестких конструкциях, например керамика, так и для изоляции в устройствах большой мощности, например трансформаторное масло.

В нашем распоряжении имеются таблицы пробивной прочности различных технических материалов в однородном поле. Однако эти таблицы были составлены на основании данных, полученных на экспериментальных образцах малой толщины (около 2 мм); поэтому они совсем не пригодны для технических целей, где используются изолирующие материалы большой толщины. При определении пробивной прочности толстых слоев изолирующих материалов необходимы специально оборудованные лаборатории с высоковольтными установками; а главное необходимо решить технически очень трудную задачу создания однородного поля на большой толщине. Изоляция высоковольтных конструкций не всегда обладает надежной пробивной прочностью, и этот недостаток сейчас особенно остро будет ощущаться, когда, наряду с давно изученными изолирующими материалами, появляется большое число вновь разработанных.

Надо полагать, что в результате преодоления этих экспериментальных трудностей физика электрического пробоя получит новые сведения, которые дадут качественное уточнение наших представлений о процессе пробоя. Однако нельзя все же думать, что уже в ближайшее время удастся вычислять зависимость пробивной прочности от толщины для сложных изолирующих материалов. Изоляционная техника в течение долгого времени должна будет обходиться своими собственными, диктуемыми необходимостью, методами определения изолирующих свойств материалов.

Естественно было поэтому обратиться к уже накопленному опыту в испытаниях воздушных промежутков. В основных исследованиях в этой области было собрано много данных, и технические измерения изоляций оказались возможными до того, как стали известны детали физических процессов, происходящих в газе. Новые сведения о физике пробоя должны подтвердить, во-первых, правомочность аналогии между твердым диэлектриком и газом и, во-вторых, существенную роль электронов в процессе развития пробоя.

Пробивное напряжение воздушных промежутков

Обычно при исследовании пробоя в первую очередь изучается зависимость пробивного напряжения $U_{\text{пр}}$ от расстояния между электродами s (рис. 1) [1]. Предельными случаями являются $U_{\text{пл}}$ (s) для случая однородного поля и $U_{\text{остр}}$ (s) для максимально неоднородного поля между остриями. Эти зависимости показывают, какое пробивное напряжение при данном промежутке следует ожидать в наиболее и наименее благоприятных для пробоя случаях. Кривые $U_{сф}$ (s), расположенные между кривыми, относящимися к предельным случаям, получены для сферических электродов. Для малых промежутков они совпадают с кривой $U_{пл}$ (s), а для больших чаще всего переходят в кривую $U_{остр}$ (s). Этот переход происходит тем позже (на бо́льших расстояниях s), чем больше радиус кривизны сферических электродов. Эти промежуточные характеристики описываются до определенной точки, например точки А для кривой $U_{сф}$, простым соотношением, выведенным Швайгером:

---

* Перевод с немецкого Л. А. Сорокиной.

$$U_{сф} = U_a = E_a \eta s.$$

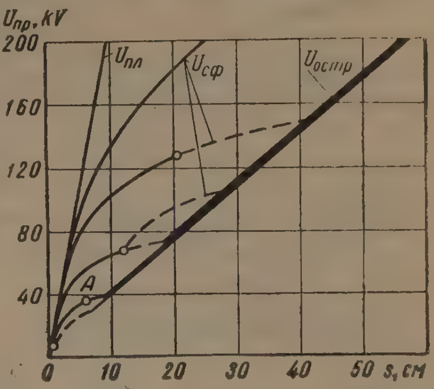


Рис. 1. Пробивная прочность воздуха при переменном напряжении [1]: $U_{пл}$ — однородное поле; $U_{сф}$ — неоднородное поле (шары диаметром 10, 5, 2, 1 см); $U_{остр}$ — неоднородное поле (иглы)

Пробивное напряжение равно начальному (U_a). Оно зависит от геометрии поля (η — фактор неоднородности) и от пробивной прочности изолирующего материала E_a. Так как с ростом s уменьшается η и произведение $E_a \eta$ не остается постоянным, зависимость $U_{сф}$ (s) изменяется (характеристика искривляется).

Иным будет вид характеристики $U_{пл}(s)$. Она удовлетворяет соотношению

$$U_{пл}(s) = E_{пл}\, s,$$

поскольку в широкой области толщин произведение $E_{пл} \eta$ будет постоянным ($\eta = 1$, $E_a = \mathrm{const}$).

Наклон этой прямой зависит только от характера изолирующего материала ($E_{пл}$ — пробивная прочность в однородном поле).

Такая же пропорциональность имеется между $U_{пр}$ и s для ранее упоминавшегося случая $U_{остр}$.

Как получается такая удобная прямолинейная зависимость при измерении технических материалов? В своей последней работе [2] Швайгер дает этому следующее объяснение. Он полагает, что зависимости $U_{пр}(s)$ всегда линейны, если объемный заряд в поле образуется так, что сохраняется первоначальная форма электрода на всем пути пробоя. Как только будет превышено некоторое начальное напряжение, вместо металлического электрода вступает в игру электрод, образованный объемным зарядом в форме светящейся оболочки или ветвистого разряда (рис. 2, *а*). Он обычно имеет размер (r'), отличный от размера металлического электрода ($r_м$), и укорачивает пробивной путь. Вместо бывшего ранее фактора неоднородности η появляется фактор η', определяемый объемным зарядом. Он всегда зависит от геометрии первоначального расположения электродов; вместо s появляется s' (рис. 2, *б*). Напряжение, необходимое для дальнейшего прорастания электрода, образованного объемным зарядом, теперь равно

$$U = E \eta' s'.$$

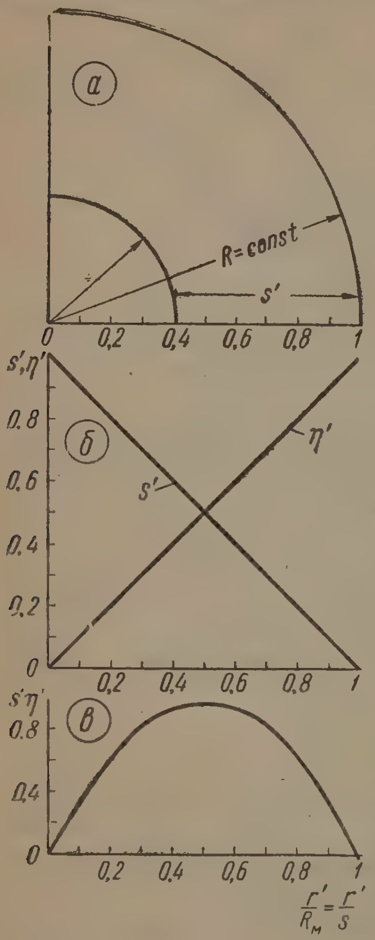
Так как произведение $\eta' s' = f(s)$ имеет максимум (рис. 2, *в*), то наивысшее значение будет равно

$$U_{max} = E\,(\eta' s')_{max}.$$

Напряжение $U_{\max}$ является пробивным напряжением $U_{\text{пр}}$ искрового промежутка. При достижении этого напряжения электрод, образованный объемным зарядом, растет очень быстро до соединения с противоположным электродом. Создается избыточное напряжение. Для стабилизации скорости роста необходимо уменьшенное напряжение, соответствующее спадающей ветви кривой $\eta' s'$. Показано, что функция $(\eta' s')_{\max} = f(s)$ линейна для всех электродов, которые по мере роста объемного заряда сохраняют свою форму (рис. 2, *г, д*)

$$(\eta' s')_{\max} = Bs = B(r_{\text{м}} + s') = Br_{\text{м}} + Bs' = A + Bs'.$$

B зависит от формы электрода, образованного объемным зарядом. *B* меньше в трехмерном поле (например, в шаровом), чем в плоском (например, в поле между цилиндрами); *A* зависит, кроме того, еще и от размеров металлических электродов ($r_{\text{м}}$).



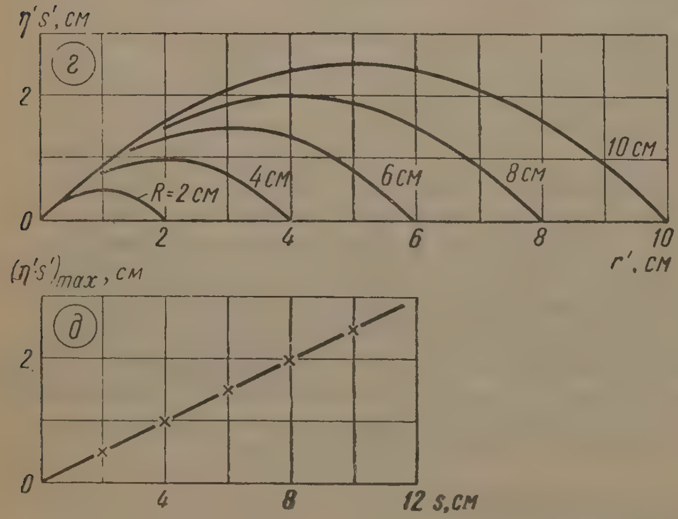


Рис. 2. Фактор неоднородности η' и ширина промежутка s' при прорастании электрода из объемного заряда; поле между концентрическими окружностями с радиусами: внутреннего металлического электрода $r_{\text{м}} \to 0$, и внешнего $R_{\text{м}} = r_{\text{м}} + \ \approx s$

В случае игольчатых разрядников имеет место следующая физическая картина: вместо распределенного по объему заряда образуется нитеобразный канал, острие которого состоит из одного или ряда носителей заряда. Поле для таких электродов должно рассматриваться как экстремальное или абсолютно неоднородное. Радиус кривизны электродов в этом случае мал по сравнению с пробивным промежутком, так что соответствующий фактор неоднородности не изменяется с изменением промежутка. С этим чрезвычайно малым радиусом кривизны связана, кроме того, начальная напряженность поля, примерно так же, как и постоянная начальная напряженность поля в однородном поле с плоскими электродами. В таком поле острие предразрядного канала представляет собой электрод, имеющий всегда одинаковую форму. Выражение для $U_{\text{остр}}$ в этом случае будет следующим:

$$U_{\text{остр}} = A + Bs.$$

Поскольку произведение напряженности поля на коэффициент неоднородности для любого пробивного промежутка имеет одинаковое значение, зависимость, выражаемая этим соотношением, линейна. Постоянной A, как известно, для больших (до 3 м) промежутков воздуха можно пренебречь. Тогда для искрового промежутка B будет истинным «удельным пробивным напряжением», равным 3,5 kV см$^{-1}$. С тем же правом, что и в случае характеристики $U_{\text{пл}}(s)$ в однородном поле, можно считать, что наклон характеристики $U_{\text{остр}}(s)$ определяется материалом, так как эта характеристика зависит только от свойств поля. Правда, множитель B заключает в себе еще фактор неоднородности, но этот последний зависит уже не от размеров испытательных установок, а лишь от размеров предразрядных каналов, т. е., следовательно, от известных параметров вещества. Нижняя граничная характеристика $U_{\text{остр}}(s)$, таким образом, пригодна для оценки и сравнения изолирующих материалов.

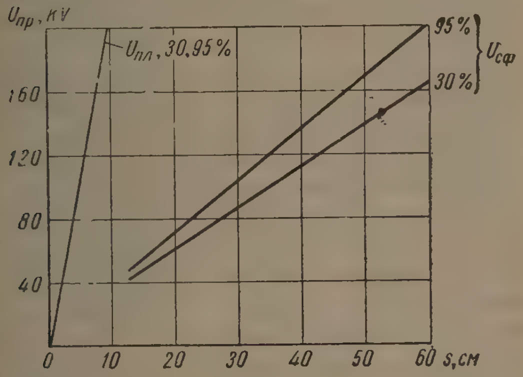


Рис. 3

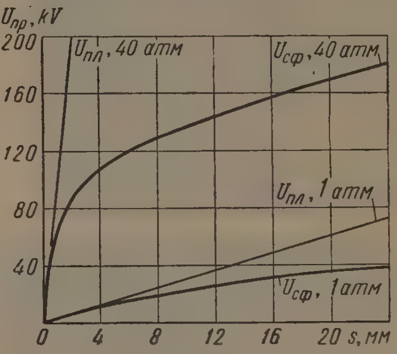


Рис. 4

Рис. 3. Пробивная прочность влажного воздуха на переменном напряжении (по Вайкеру). Относительная влажность 30 и 95%

Рис. 4. Пробивная прочность воздуха под высоким давлением на переменном напряжении (измерения Генгера)

Эта характеристика очень важна, так как хотя в конструкциях и стремятся к созданию однородного поля, все же неизбежны участки с сильной неоднородностью. Здесь имеются в виду неоднородности, обусловленные порами и трещинами, которые получаются при изготовлении материала, а также микротрещинами, обусловленными внешними механическими силами или внутренними термическими напряжениями и т. п.

Приведем теперь некоторые примеры, из которых видно, как кривая $U_{\text{пр}}(s)$ зависит от состояния изолирующего вещества. Известно, что пробивное напряжение зависит от влажности воздуха. На рис. 3 показано увеличение наклона прямых $U_{\text{остр}}(s)$ с ростом относительной влажности.

Необходимо отметить, что содержание влаги в воздухе не влияет на кривые $U_{\text{пл}}(s)$.

На рис. 4 показано, как изменяется зависимость, если давление, под которым находится воздух, меняется в широких пределах (экспериментальные результаты Генгера [3] для пробивного напряжения в поле игла — плоскость). Можно наблюдать, как зависимость $U_{\text{пл}}(s)$ с ростом давления резко растет, а зависимость $U_{\text{сф}}(s)$, в такой же мере, как и промежуточные кривые на рис. 1, отходит от кривой $U_{\text{пл}}(s)$.

Из сравнения зависимостей, полученных в однородном и неоднородном полях при нормальном давлении (1 атм), а также при очень высоком давлении (40 атм) видно, что в первом случае $U_{\text{пл}}(s)$ и $U_{\text{сф}}(s)$ лежат почти вместе; в последнем $U_{\text{сф}}(s)$, начиная с небольших s, отходит от $U_{\text{пл}}(s)$. Так как металлические электроды в обоих случаях одинаковы, то, возможно, при низких давлениях становятся действующими электроды, образованные пространственным зарядом за счет наблюдаемых предразрядов; при этих электродах улучшается фактор неоднородности (например, $p=1$ атм, $s=8$ мм, $U_{\text{пл}} \approx U_{\text{сф}}$). При очень высоких давлениях эти пространственные заряды, очевидно, не могут развиваться вплоть до высоких значений напряжения, так как для металлических электродов неблагоприятным является действие η (например, $p=40$ атм, $s=8$ мм, $U_{\text{пл}} \gg U_{\text{сф}}$).

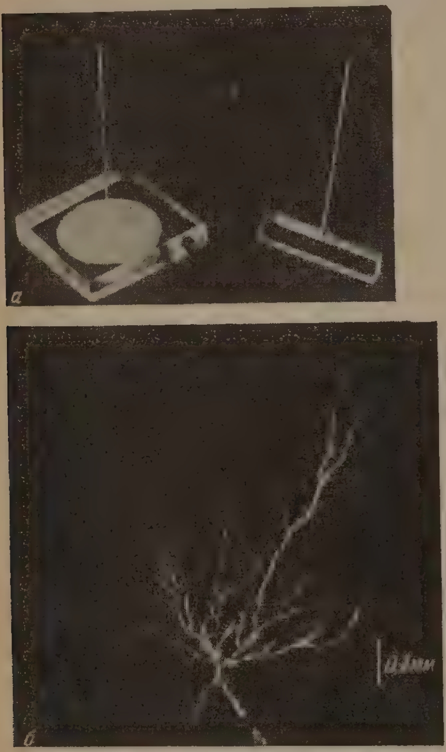


Рис. 5. *а* — Образец для исследований; *б* — предразряды в плексигласе при импульсном напряжении (положительная игла). Напряжение 53 kV, ширина промежутка 3 мм, число импульсов 6

Таким образом, при 40 атм воздух является весьма прочным изолятором в однородном поле; но во многих практических установках, где неоднородности неизбежны, его изоляционные качества резко ухудшаются. В то же время при давлении 1 атм он ведет себя совершенно одинаково в однородном и неоднородном полях и обладает низкой пробивной прочностью. Пример показывает, что даже если зависимость $U_{\text{остр}}(s)$ нелинейна, то все же из вида кривых $U_{\text{пр}}(s)$ для однородного и неоднородного полей можно сделать важные выводы об изолирующих свойствах материала. Здесь можно сослаться на подобные соображения Михайлова [4], относящиеся к измерениям на очень малых толщинах (стекло 0,5 мм; фарфор 3 мм).

Предразряды в жидких и твердых диэлектриках

При рассмотрении зависимости $U_{\text{пр}}(s)$ в газах мы пользовались понятиями пространственного заряда и предразрядного канала. Имеют ли место подобные явления для жидких и твердых диэлектриков? В жидкостях эти явления хорошо известны; в твердых веществах — меньше, так как они не наблюдаются невооруженным глазом.

Многими исследователями [5] наблюдались картины предразрядов в твердых телах в однородном поле. В последних экспериментах на плексигласе Мюллеру [6] удалось наблюдать и сфотографировать под микроскопом следы предразрядов, как при приложении переменного напряжения, так и в импульсном режиме (рис. 5, *а* и *б*). По всей вероятности, возможно получить зависимость $U_{\text{пр}}(s)$ для жидких и твердых диэлектриков так же, как и для воздуха.

Зависимость пробивного напряжения от ширины промежутка для жидких и твердых изолирующих материалов

Следует отметить, что систематических измерений, таких, какие имеются для воздуха при атмосферном давлении, для технически важных жидких и твердых изолирующих материалов еще не проведено.

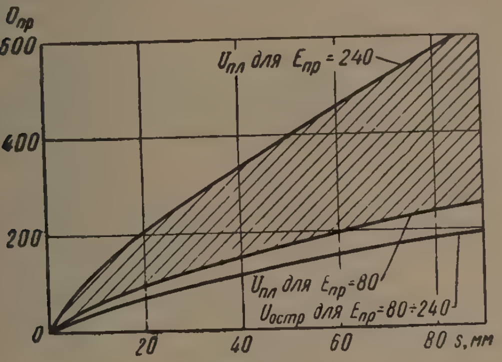


Рис. 6

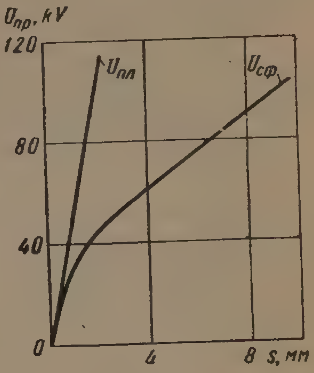


Рис. 7

Рис. 6. Пробивная прочность трансформаторного масла на переменном напряжении (по Брозцату). $E_{пр}$ — пробивная прочность масла (kV $см^{-1}$) в однородном поле при $s = 2{,}5$ мм; $U_{остр}$ — поле между электродами, иглой и перпендикулярной к ней плоскостью

Рис. 7. То же для эпоксидной смолы

Можно привести лишь несколько примеров. На рис. 6 и 7 [7] представлены кривые $U_{сф}(s)$ для изотропных материалов, ход кривых в большой области толщин является прямолинейным. Однако неясно, соответствует ли наклон этих прямых известным зависимостям $U_{остр}(s)$. Аналогичные зависимости наблюдаются для кабельной пропитки, парафина и плексигласа. Исследованная область пробивных промежутков еще мала, так как отсутствуют образцы соответствующих размеров. Кривые представлены лишь потому, что на этих материалах были сфотографированы предразряды. У изотропных материалов (например, стекла) кривые $U_{пл}(s)$ и $U_{сф}(s)$ лежат близко друг к другу (рис. 8). Это объясняется тем, что неоднородности материала определяют значение пробивной прочности в однородном поле. Для анизотропных материалов, в которых слои расположены поперек линий поля, например картона (рис. 9), появляется неравномерный подъем в характеристике, который, очевидно, связан со структурой материала. Рис. 10 показывает, что можно получить подобное изменение формы зависимости для воздуха, например путем помещения перед иглой прессшпана, перпендикулярно линиям поля.

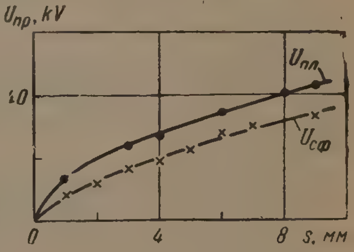


Рис. 8. То же для стекла

Заключение

Для характеристики изоляционных свойств материала необходимо знать зависимость пробивного напряжения материала от толщины не только в однородном, но и в экстремально неоднородном поле. Из хода кривых $U_{пр}(s)$ можно сделать вывод об электрическом процессе в изоляторе перед пробоем. Непостоянство хода зависимостей $U_{сф}(s)$ для воздуха указывает на то, что перед собственно металлическими электродами образуются электроды из объемного заряда. Имеется наинизшее значение $U_{\text{остр}}$ для экстремально неоднородного поля перед иглой разрядного канала. Зависимость $U_{\text{остр}}(s)$ линейна в широкой области пробивных промежутков. Для жидких и твердых диэлектриков больших толщин ход

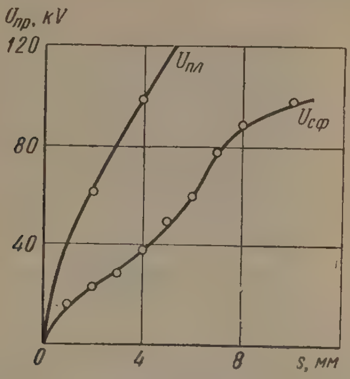


Рис. 9

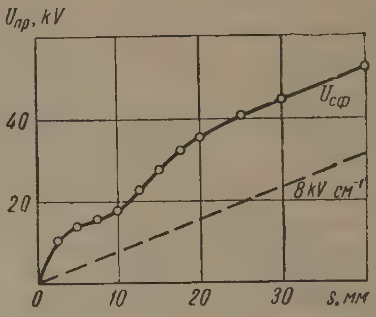


Рис. 10

Рис. 9. То же, что на рис. 6, но для картона

Рис. 10. То же для электродов игла—плоскость с прокладкой из прессшпана

кривой $U_{\text{пр}}(s)$ в неоднородном поле неопределен и не всегда прямолинеен, так как объемные заряды образуются и в этих материалах. Наблюдаемые предразрядные каналы похожи на разряды в воздухе. Поэтому следует ожидать, что знание хода кривых $U_{\text{пр}}(s)$ в неоднородных полях для жидких и твердых диэлектриков имеет такое же большое значение, как и для воздуха [8]. Кривые показывают, как низко может быть пробивное напряжение в неблагоприятном случае распределения поля. Более того, с их помощью можно внести некоторую ясность в физический механизм пробоя и строение изолирующих материалов. Необходимы дальнейшие систематические исследования, подобные проделанным десятилетие назад для газов. Эти исследования не должны ограничиться точечными электродами, а должны быть проделаны для электродов различной формы.

Германская Академия наук
Германская Демократическая Республика

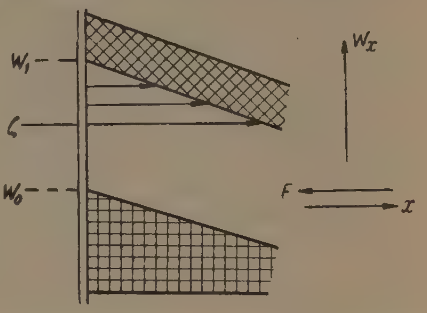
Цитированная литература

1. Weicker W., Elektrotechn. Z., 32, 436 (1911).
2. Schweiger A., Elektrotechn. Z., Ausg. A, 75, 293 (1954).
3. Gänger B., Arch. Elektrotechn., 34, 633 (1940).
4. Михайлов М. М., Электроматериаловедение, стр. 89. — Госэнергоиздат, М., 1953.
5. Juge L., Walter A., Arch. electrotechn., 24, 259 (1930); Hippel A., Z. Physik., 67, 707 (1931); Strigel R., Elektrische Stossfestigkeit, S 80.— Springer-Verlag, Berlin, 1955.
6. Müller U., Wiss. Z. Techn. Hochschule, Dresden, 4, 629 (1954/55).
7. Broszat, 4 Jahrestagung der Elektrotechniker.— Neimar, 1952.
8. Obenaus F., Wiss. Z. Hochsch. Elektrotechn., Ilmenau, Jg. 3, H. 1, 53 (1957).

ДИСКУССИЯ

А. Е. Глауберман (по докладу Е. А. Афанасьевой, В. С. Виноградова и Е. А. Коноровой).— Я хочу сказать несколько слов в связи с докладом Афанасьевой, Виноградова и Коноровой. Несмотря на нестрогость расчета и некоторую физическую необоснованность модели, доклад интересен, а попытка теоретического объяснения экспериментальных фактов, о которых идет речь, заслуживает внимания.

В одной из наших старых работ 1951 г. предлагалась модель, в определенном смысле обратная той, которая обсуждена в данном докладе. Если рассмотреть контакт металла с кристаллическим диэлектриком или полупроводником при наличии сильного однородного электрического поля F, то, отвлекаясь для упрощения от действия сил изображения, искривления зон диэлектрика вблизи контакта и т. д., мы получим следующую схему (см. рисунок).



При подсчете тока электронов, проходящих из металла в зону проводимости диэлектрика при помощи туннельного эффекта, следует учитывать как электроны, у которых энергия W_x движения в направлении оси x меньше предельной энергии Ферми в металле ζ, так и электроны с энергией, большей, чем предельная энергия Ферми. Учет электронов с $W_x > \zeta$ очень важен, так как, несмотря на относительно небольшое количество таких электронов, коэффициент прохождения через потенциальный барьер для них велик.

В результате расчета (А. Е. Глауберман и И. И. Тальянский, Докл. АН СССР, **78**, 661 (1951)) были получены три составляющие тока. Первые две составляющие представляют собой обычный ток холодной эмиссии и член типа найденного Хаустоном еще в 30-х гг., т. е. член, в котором зависимость от напряженности поля такая же, как и для «холодной» эмиссии, но предэкспоненциальный множитель зависит от температуры.

Третья составляющая тока соответствует так называемому закону Пуля. Этот третий член в формуле для полного тока зависит от напряженности электрического поля точно так же, как и ток, полученный авторами обсуждаемого доклада, и содержит нужную температурную зависимость.

Таким образом, описание экспериментальных данных, о которых идет речь в докладе, можно получить без привлечения невполне обоснованной модели «распределенных» ловушек, производя лишь полный учет зависимости распределения Ферми электронов в металле от температуры.

Возможно, что механизм, предложенный авторами доклада, в какой-то мере может иметь место, но он может не быть определяющим, и во всяком случае нужно одновременно учитывать механизм, описанный выше. Мне хотелось бы пожелать, чтобы при дальнейшем развитии теории авторы объединили обе точки зрения и, быть может, дополнили наш старый расчет учетом ряда тонкостей, которые нами были сознательно отброшены.

К. Б. Толпыго (по докладам Е. А. Коноровой; Е. А. Афанасьевой, В. С. Виноградова и Е. А. Коноровой).— Следует обратить внимание на то, что вопросы, которые обсуждались сегодня в докладе Афанасьевой, Виноградова и Коноровой, аналогичны вопросам теории полупроводников, и надо сказать, что в теории полупроводников они обсуждались и получили частичное решение значительно раньше.

В ряде работ С. И. Пекара рассматривалась задача прохождения тока через контакт металла с полупроводником. Как известно, разница между полупроводниками и диэлектриками состоит в том, что в первых имеются электроны, обусловленные тепловым возбуждением, в диэлектрике же этих электронов практически нет. Если есть металл, уровень Ферми которого ниже дна зоны проводимости диэлектрика, то электроны должны преодолеть большой потенциальный порог для выхода.

В этом случае прежде всего необходимо сформулировать граничные условия, которые не были сформулированы в предложенном докладе, а именно: ток, входящий из металла в диэлектрик, минус ток, входящий в металл, должен равняться току, проходящему через диэлектрик. Без этого теория становится непоследовательной.

Следует отметить, что имеет место большое несоответствие между величиной работы выхода, определяемой по величине тока, и величиной работы выхода, которую следовало бы ожидать. Так, например, если считать, что для золота работа выхода равна 4eV, а для диэлектрика 1÷1,5 eV, то работа выхода электрона из золота в диэлектрик должна быть порядка 2,5÷3 eV, тогда как авторы доложенной работы получили значения порядка 0,5÷1,5 eV.

Аналогичная проблема возникла при исследовании фотопроводимости CdS в лаборатории В. Е. Лашкарева. В их опытах также наблюдался очень большой ток в малых полях. В. Е. Лашкарев предположил, что существенную роль играет образование положительного заряда в полупроводнике и возникновение сильного поля в зазоре между металлом и полупроводником. Этот принципиально новый механизм был назван «шлюзовым». Без такого механизма не удается объяснить прохождение большого тока.

В. Ф. Писаренко (по докладу Е. А. Афанасьевой, В. С. Виноградова и Е. А. Коноровой).— Во-первых, мне хотелось бы отметить, что идея В. Е. Лашкарева, о которой говорил К. Б. Толпыго, заключающаяся в том, что приэлектродный объемный заряд весьма существенно усиливает приэлектродное поле, примерно лет десять назад была высказана М. С. Косманом для объяснения явлений электропроводности стекол. По мнению М. С. Космана, прохождение электрического тока через диэлектрик начинается с перемещения электронов и дырок внутри диэлектрика, так что в приэлектродных областях образуются довольно большие объемные заряды, которые существенно искажают поле в диэлектрике. Эта идея подтверждается многими экспериментальными работами, проведенными М. С. Косманом и его сотрудниками.

Второе замечание относится к оценке концентрации дефектов, сделанной в докладе Афанасьевой, Виноградова и Коноровой. Мне думается, что эта оценка завышена, ибо заполнение дефектов в виде вакансий ионов галоида электронами означает образование F-центров. Концентрация F-центров, равная 10^{15} см$^{-3}$, хорошо заметна на глаз. В докладе не упоминалось о наличии окраски. Таким образом, если предполагать механизм ограничения тока объемным зарядом, соответствующим действительности, то оценивать концентрацию нужно величиной 10^{13} см$^{-3}$, что соответствует равновесной концентрации дефектов в кристалле.

Необходимо также отметить, что сам механизм электронной проводимости KBr, предложенный в докладе, не может объяснить величины проводимости кристалла. Нами была исследована проводимость KBr при повышенных температурах в сильных полях. Оценочные расчеты, проведенные по этим опытам, показывают, что величина проводимости KBr не может быть обеспечена электронами, термически освобождаемыми из F-центров. Оценка термической энергии активации, сделанная из зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$, полученной в этих опытах, приводит к значению $0{,}4 \div 0{,}6$ eV, т. е. такого же порядка, как и в докладе Афанасьевой, Виноградова и Коноровой.

Для объяснения эксперимательных фактов, на наш взгляд, необходимо привлечение идеи о длиннопробежных электронах, появляющихся в кристалле в результате эмиссии их из катода.

Л. В. Келдыш (по докладам Е. А. Коноровой; Е. А. Афанасьевой, В. С. Виноградова и Е. А. Коноровой).— Я хотел бы сделать ряд замечаний относительно формул, которыми пользовались авторы доклада при обработке экспериментальных данных.

Здесь уже обсуждался вопрос о том, какой формулой следует пользоваться для описания холодной эмиссии электронов из металла в диэлектрик — обычной формулой Фаулера — Нордгейма или формулой Зинера. Однако качественное различие этих двух законов возникает в основном вследствие некоторых предположений, лежащих в основе вывода формулы Зинера. Если же вместо последней использовать более последовательную формулу, полученную, например, Францем, то все отличие ее (за исключением численных коэффициентов) от формулы Фаулера — Нордгейма сведется к тому, что масса свободного электрона будет заменена эффективной массой электрона в диэлектрике. Но вряд ли можно сомневаться в том, что прохождение электрона через потенциальный барьер, целиком лежащий внутри диэлектрика, определяется именно эффективной массой, а не массой свободного электрона.

Далее, мне кажется, что не следует придавать большого значения приводившейся в докладе величине работы выхода и тому расхождению экспериментальных данных, о котором говорил в своем выступлении К. Б. Толпыго. Численный коэффициент в экспоненте может в несколько раз отличаться от того, который входит в формулу Франца, по ряду причин:

во-первых, эта формула получена в приближении эффективной массы и применима только тогда, когда высота потенциального барьера достаточно мала по сравнению с шириной зоны, а структура зон достаточно проста;

во-вторых, она предполагает, что поле однородно на расстояниях порядка ширины барьера, т. е. порядка 10^{-5} см, что может и не иметь места при наличии пространственного заряда.

В связи с замечанием Ф. Ф. Волькенштейна я хотел бы отметить следующее. Ток эмиссии с любого уровня состоит из двух компонентов: термоэлектронной эмиссии и автоионизации (холодной эмиссии). Однако последняя очень сильно (экспоненциально) зависит от поля; поэтому в достаточно малых полях можно вообще не учитывать этот процесс, а, начиная с некоторого определенного поля, считать его доминирующим и пренебречь термоионизацией. Напряженность поля, при которой автоионизация становится определяющим процессом, растет с ростом энергии связи уровней, с которых происходит эмиссия. Поэтому допустима такая ситуация, когда ток из металла определяется в основном холодной эмиссией, а с уровней — термоионизацией.

Г. И. Сканави (по докладам Е. А. Коноровой; Е. А. Афанасьевой, В. С. Виноградова и Е. А. Коноровой).— На мой взгляд, основной результат работ состоит в том, что впервые показано, что в таких «классических» диэлектриках, как KBr, могут быть созданы условия, при которых ток достигает относительно большого значения.

Эта работа возникла в связи с тем, что в зарубежных работах, а также в работах наших авторов, выступавших здесь, было установлено, что температурная зависимость электрической прочности кристалла при постоянном напряжении не совпадает с соответствующей зависимостью на импульсах. Так, на импульсах электрическая прочность растет с ростом температуры, что согласуется с теорией ударной ионизации, на постоянном же напряжении имеет место довольно ясно выраженный максимум. В связи с этим Хиппель высказал предположение, что такой ход температурной зависимости обусловлен образованием в кристалле объемного заряда: электронного при низких температурах и ионного при высоких.

В нашей лаборатории была поставлена задача экспериментально доказать существование электронного объемного заряда, а также установить его происхождение. Мы предположили, что электронный объемный заряд обусловлен электронами, вышедшими из катода и захваченными дефектами решетки;очевидно, что в этом случае токи на постоянном и импульсном напряжении должны были бы существенно отличаться. В этом отношении результаты работы однозначны: доказано, что объемный электронный заряд действительно создается электрическим полем.

В работе дана некоторая количественная интерпретация в связи с температурной зависимостью токов в сильных полях. Расчет безусловно является лишь оценочным, и авторы работы не претендуют на большее. Что касается значений работы выхода из металла в диэлектрик, то расчетные значения получились, очевидно, заниженными, что было подчеркнуто авторами. Причины этого пока неясны, и следует продолжать работу в этом направлении. Однако мне кажется, что гипотеза холодной эмиссии, развитая авторами работы, наиболее хорошо соответствует полученным экспериментальным данным.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Ю. И. ГОРКУН и К. Б. ТОЛПЫГО

ОСОБЕННОСТИ ДВИЖЕНИЯ БЫСТРЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В работах Пекара и его сотрудников [1] было показано, что учет взаимодействия электрона проводимости с продольными оптическими колебаниями в полярных кристаллах в нулевом приближении теории приводит к тому, что энергетически более выгодным для электрона оказывается поляронное состояние, а не зонное. Оценка подвижности и концентрации приводит к заключению, что основными носителями тока в ионных кристаллах являются поляроны.

Обычно в теории рассматривается медленно движущийся полярон [1], когда отсутствует резонанс между собственными частотами кристалла и частотами поля движущегося заряда. В этом случае можно ограничиться квадратичной зависимостью энергии полярона от скорости, а волновую функцию полярона и его эффективную массу считать не зависящими от скорости. Усилия большинства исследователей были направлены на улучшение методов нахождения энергии и волновой функции основного состояния полярона и его эффективной массы.

Однако в теории оставался пробел, состоящий в том, что теоретически почти совершенно не исследовался вопрос о поведении полярона с ростом его скорости, т. е. о том, как зависит от скорости волновая функция полярона, его эффективная масса и т. д. Этот вопрос весьма важен потому, что при изучении таких явлений, как электрический пробой, автоэлектронная эмиссия, термоэмиссия, фото- и вторичная эмиссия, приходится иметь дело с движением быстрых носителей тока, когда мы попадаем в область резонанса собственных частот кристалла и частот поля движущегося заряда и приближение медленного (или «жесткого») полярона становится непригодным. В ряде случаев даже тепловые поляроны являются уже «быстрыми».

Для построения последовательной теории перечисленных явлений необходимо предварительно изучить свойства поляронов при больших скоростях. Поэтому для теории представляет интерес такое рассмотрение движения полярона, когда на величину его скорости не накладываются ограничения. Возможность именно такого рассмотрения дает метод Боголюбова — Тябликова [2]. Однако этот метод содержит несобственные интегралы. Но здесь можно воспользоваться тем обстоятельством, что нулевое приближение метода Боголюбова — Тябликова соответствует полуклассической теории полярона, когда движение электрона описывается квантово-механически, а движение ионов решетки — классически. При таком подходе становится ясной причина появления несобственных интегралов — при больших скоростях полярона отказывает гармоническое приближение в описании колебаний решетки, так как поляризация кристалла становится бесконечно большой. Поэтому при рассмотрении быстрого полярона становится существенным учет ангармонизма в колебаниях решетки.

Удобнее всего это сделать на основе теории Толпыго [3] по динамике кристаллической решетки, построенной из деформируемых ионов. Учет ангармонизма приводит к появлению мнимой добавки в резонансном знаменателе амплитуды вынужденных колебаний ионов, что исключает появление несобственных интегралов. Если предположить, что радиус полярона достаточно велик в сравнении с постоянной решетки (в этом случае можно учитывать только предельно длинные волны в решетке и оставить взаимодействие лишь с продольными оптическими колебаниями) и что применимо адиабатическое приближение (так что смещения ионов определяются средним полем электрона), то для волновой функции, описывающей флуктуационное движение электрона в поляризационной потенциальной яме, центр которой движется со скоростью v, получим уравнение Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta + U(\mathbf{r}) - W_0\right]\psi(\mathbf{r}) = 0, \tag{1}$$

где

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e^2 c}{V}\sum_{\mathbf{K}}\frac{\omega_{\mathbf{K}}^2}{K^2}\,\frac{\int e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}'}|\psi(\mathbf{r}')|^2\,d\mathbf{r}'}{\omega_{\mathbf{K}}^2 - (\mathbf{K}v)^2 - i\mathbf{K}\mathbf{v}\Gamma}\,e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}; \tag{2}$$

$c = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon}$; n — показатель преломления, ε — диэлектрическая постоянная, m^* — эффективная масса зонного электрона, $\omega_k \approx \omega$ — собственные частоты продольных оптических колебаний, $\mathbf{K}$ — волновой вектор, V — объем кристалла, Γ — «константа» ангармонизма, которая в принципе может быть рассчитана теоретически, например, на основе теории [3]; это, однако, сопряжено с большой вычислительной работой, поэтому в дальнейшем величину Γ (где это требовалось) брали из опыта [4]. Полагая в (2) $\Gamma = 0$, получаем результаты нулевого приближения теории Боголюбова — Тябликова.

Уравнение (1) решалось прямым вариационным методом при двух апроксимациях волновой функции

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}\,e^{-\alpha r}, \tag{3}$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi(1+9\beta^2/2\alpha^4)}}\,[1 + \beta r^2 P_2(\cos\vartheta)]\,e^{-\alpha r}, \tag{4}$$

где P_2 — полином Лежандра, ϑ — угол между v и r, α и β — параметры апроксимации, зависимость которых от безразмерной скорости $u = v/\omega r_0$, $r_0 = \hbar^2/m^* e^2 c$, определялась из вариационного принципа.

Полученные результаты приведены на рис. 1 (кривые *1*, *2* и *3*), из которого видно, что с ростом скорости радиус полярона сначала несколько уменьшается, затем начинает расти. Это связано с тем, что с ростом скорости мы все ближе подходим к области резонанса собственных частот кристалла и большей части частот, актуальных в разложении поля движущегося полярона в ряд Фурье. При этом поляризация кристалла растет, электрон локализуется в меньшей области кристалла. С дальнейшим ростом скорости такие оптимальные условия для резонанса оказываются пройденными, поляризация кристалла уменьшается, потенциальная яма уменьшается, полярон начинает расплываться. Кроме того, кривая для параметра β показывает, что полярон с ростом скорости сплющивается в направлении движения.

Данные о зависимости волновой функции от скорости могут быть использованы для нахождения зависимости энергии системы (кристалл + + электрон) от скорости поступательного движения полярона, для чего надо усреднить гамильтониан системы на одной из волновых функций

(3) или (4). Для простоты это было сделано для (3), что дало [5, 6]:

$$E_0(u) = \frac{m^* e^4 c^2}{\hbar^2} \left\{ A(u) + \frac{\omega}{\Gamma} B(u) \right\}, \qquad (5$$

где $A(u)$ и $B(u)$ — функции безразмерной скорости u. При малых скоростях ($u \ll 1$) доминирует слагаемое $A(u)$, давая обычную квадратичную зависимость; при больших скоростях ($u \gtrsim 1$, т. е. скорости порядка звуковых) доминирует второе слагаемое и зависимость $E_0(u)$ уже отличается от параболической, идет значительно круче (что можно интерпретировать как возрастание эффективной массы полярона со скоростью) и существенн

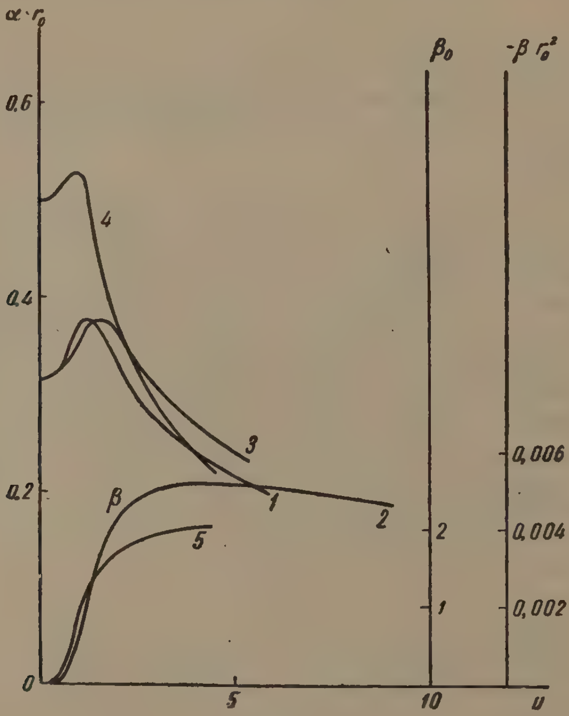


Рис. 1

зависит от величины постоянной ангармонизма. С дальнейшим ростом скорости наблюдается небольшой спад $E_0(u)$. Такое поведение энергии со скоростью тоже объясняется прохождением через оптимальные условия для резонанса и соответствующим поведением поляризации кристалла. На рис. 2 показан результат расчета $E_0(u)$ для NaCl (кривая *1*), Г бралось из работы [4]; там же для сравнения показаны зависимости энергии от скорости для «жесткого» полярона и зонного электрона (кривые *2* и *3*, соответственно).

Так как при движении быстрого полярона имеет место резонанс между частотами вынуждающей силы (поле движущегося полярона) и собственными частотами кристалла, то будет происходить генерация колебаний решетки, в результате чего полярон будет тормозиться. Величина энергии, теряемой поляроном в единицу времени, вычислялась как средний прирост энергии решетки в единицу времени

$$\mathscr{E}(v) = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t \frac{dA}{dt}\, dt, \qquad (6$$

где A — энергия решетки. Тогда в общем случае [7,5]

$$\mathcal{E}(v) = \frac{\pi\mu a^2}{v}\sum_{\alpha\mathrm{K}}\frac{1}{K}|D_{\alpha\mathrm{K}}|^2\,\delta\left(\cos\vartheta - \frac{\omega_{\alpha\mathrm{K}}}{Kv}\right), \tag{7}$$

где a — постоянная решетки, μ — приведенная масса пары ионов, ϑ — угол между K и v,

$$D_{\alpha\mathrm{K}} = -\frac{4\pi i e^2\sqrt{N}}{V\mu a}\,\frac{\mathbf{K}}{K^2}\,\pi^{\alpha\mathrm{K}}\int e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}|\psi(\mathbf{r})|^2\,d\mathbf{r}, \tag{8}$$

N — число элементарных ячеек, $\pi^{\alpha\mathrm{K}}$ — амплитуда дипольного момента элементарной ячейки, соответствующего колебанию α, $\mathbf{K}$ (α — номер ветви частот).

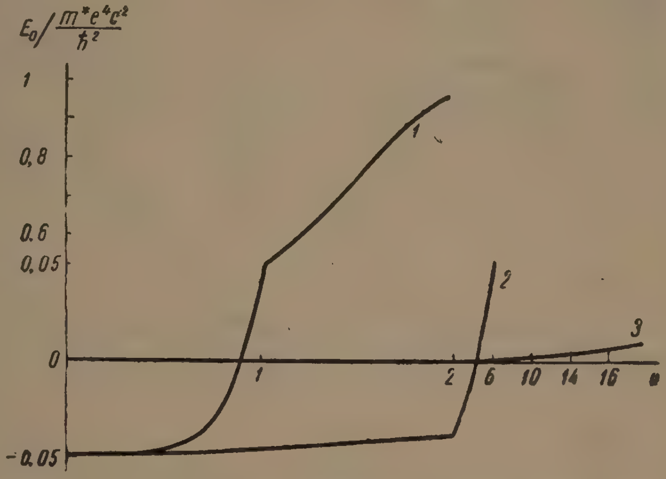


Рис. 2

Для поляронов большого радиуса при $u \sim 1$ преобладают потери на генерацию продольных оптических колебаний [8]. В этом случае потери равны [5]

$$\mathcal{E}_1(v) = \frac{e^2\omega^2 c}{v}\int\limits_{\omega/v}^{\infty}\frac{dK}{K}\left|\left(\int e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}|\psi(\mathbf{r})|^2\,d\mathbf{r}\right)_{\cos\vartheta=\frac{\omega}{Kv}}\right|^2. \tag{9}$$

Расчет потерь по этой формуле для различных волновых функций «жесткого» полярона показывает, что величина потерь мало чувствительна к выбору ψ [5] (рис. 3, кривая *1*, *2*, *3* и *4*; табл. 1). Учет деформируемости полярона дает в актуальной области скоростей значительно меньшие потери (кривые *5* и *6* рис. 3), что связано с лучшей «приспособленностью» ψ-функции к поляризации окружающего кристалла.

Если использовать найденные значения потерь $\mathcal{E}_1(u)$ и оценить подвижность полярона, то оказывается, что при $u<1$ получаются сильно завышенные подвижности, т. е. $\mathcal{E}_1(u)$ дает при малых скоростях заниженные потери. Действительно, учет ангармонизма колебаний решетки дает для потерь на генерацию продольных оптических колебаний [9]:

$$\mathcal{E}^{\text{ан}}(u) = \mathcal{E}_1(u) + \frac{\Gamma}{\omega}B_1(u) \tag{10}$$

При $u<1$ доминирует второе слагаемое («ангармоническое» торможение), при $u \gtrsim 1$ — первое («резонансное» торможение). При $u \to 0$ из (10) получается результат Пекара [1], учитывавшего феноменологически поглощение эквивалентных электромагнитных волн. На рис. 4 (кривая *а*) приводится зависимость $\mathcal{E}_1^{\text{ан}}(u)$ (*б*) для NaCl; там же для сравнения показан ход $\mathscr{E}_1(u)$ и результат Пекара (*в*). Получаемые отсюда подвижности — уже порядка экспериментальных.

Результаты для потерь энергии были использованы для оценки пробивных напряженностей поля на основе критерия Хиппеля, согласно которому пробой наступает, когда станет невозможным равенство теряемой и приобретаемой в единицу времени энергии, т. е. когда в результате накопления энергии электрон перейдет в зонное состояние и произведет ударную ионизацию. Тогда [7]:

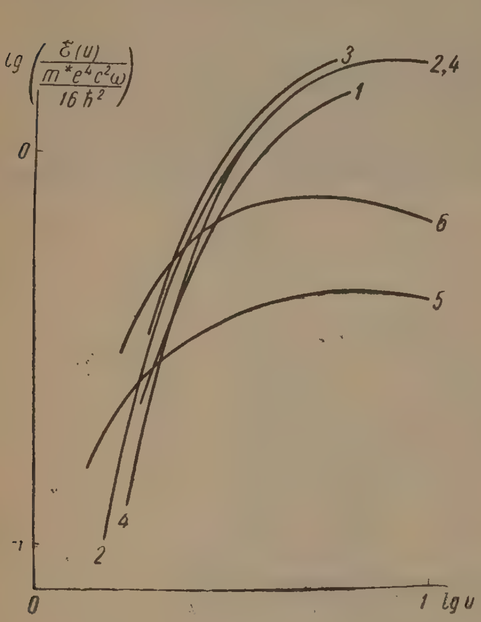


Рис. 3

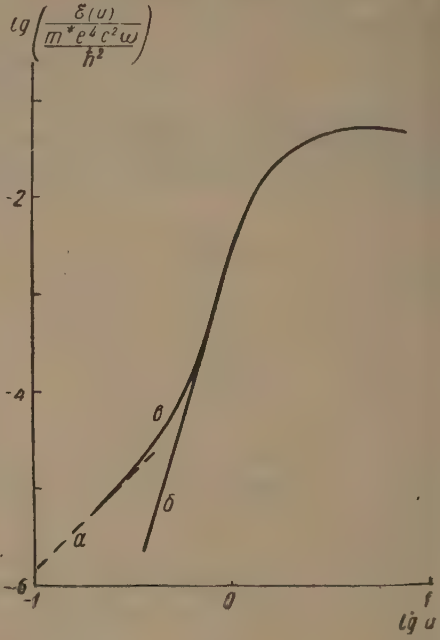


Рис. 4

$$E_{\text{пр}} \equiv E_{\max}(v) = (\mathscr{E}_1(v)/ev)_{v=v_m}, \tag{11}$$

где v_m определяется из условия $dE/dv = 0$. Это дает:

$$E_{\text{пр}} = B \cdot 10^{-9} \frac{c}{r_0^2} V_{\text{см}}{}^{-1}, \tag{12}$$

где коэффициент B зависит от выбора ψ-функции. Значения B для некоторых ψ-функций приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены экспериментальные и теоретические значения $E_{\text{пр}}$ для щелочно-галоидных кристаллов. Видно, что теоретические значения $E_{\text{пр}}$ превышают экспериментальные, причем согласие тем лучше, чем лучше применимо макроскопическое рассмотрение кристалла (для чего должно выполняться условие $10\, r_0 \gg a$ [1]). Завышение может быть обязано ряду причин, в частности неучету статистического разброса поляронов по скоростям и неточному значению эффективных масс электрона.

Таблица 1

Номер кривой по рис. 3	ψ	B
1	$e^{-\alpha r}$	2,4
2	$(1+\alpha r)\, e^{-\alpha r}$	2,91
3	$(1+\alpha r+\beta r^2)\cdot e^{-\alpha r}$	3,12
4	$e^{-\alpha^2 r^2}$	2,8
5	$[1+\beta r^2 P_2(\cos\vartheta)]\, e^{-\alpha r}$	1,26
6	$e^{-\alpha r}$ (деформируемый)	2,1

Рассмотренные до сих пор свойства быстрых поляронов могут проявляться при фото-, термо- и вторичной эмиссии. Использование же этих результатов при рассмотрении пробоя или автоэлектронной эмиссии является не совсем законным, так как при движении полярона в сильном электрическом поле необходимо учитывать непосредственное влияние

Таблица 2

Кристалл	$E_{\text{пр}} \cdot 10^{-6}$, V см$^{-1}$	$E_{\text{опыт}} \cdot 10^{-6}$, V см$^{-1}$ (288° K)	$10r_0$, Å	a, Å	Кристалл	$E_{\text{пр}} \cdot 10^{-6}$, V см$^{-1}$	$E_{\text{опыт}} \cdot 10^{-6}$, V см$^{-1}$ (288°K)	$10r_0$, Å	a, Å
RbJ	1,4	0,49	13,6	3,66	KF	10,5	1,9	6,69	2,66
RbBr	1,6	0,63	13,5	3,42	NaJ	3,4	0,8	8,5	3,23
RbCl	2,5	0,83	11,3	3,27	NaBr	5,2	0,81	7,85	2,97
KJ	1,26	0,57	13,6	3,53	NaCl	5,9	1,5	7,4	2,82
KBr	1,6	0,7	13,0	3,29	NaF	14,4	2,4	5,8	2,3
KCl	2,5	1,0	11,4	3,145	LiF	70	3,1	2,7	2,0

внешнего поля на форму потенциальной ямы и ψ-функции. Искажение потенциальной ямы может привести к выпадению дискретного уровня и «разрушению» полярона.

Оценка на основе теории «жесткого» полярона приводит к тому, что «разрушение» полярона наступает при полях порядка $E_{\text{пр}}$. Поэтому было

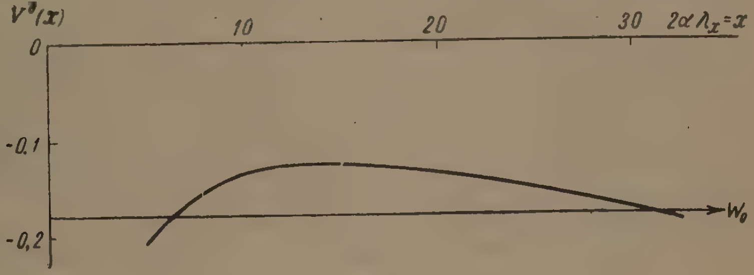


Рис. 5

рассмотрено самосогласованное квазистационарное движение полярона вдоль поля, когда его скорость постоянна во времени и потери энергии точно компенсируются работой внешнего поля:

$$e\mathbf{v}\mathbf{E} = \mathscr{E}_1(v). \tag{13}$$

Соответствующее уравнение Шредингера имеет вид [10,6]:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta + U - e\mathbf{E}\mathbf{r} - \mathscr{E}_1(v)\,t\right]\psi(\mathbf{r}, t); \tag{14}$$

его особенностью является присутствие члена $-\mathscr{E}_1(v)\,t$, который учитывает потери энергии на «трение» при движении в кристалле. U дается формулой (2). Решение (14) может быть записано в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{v}t)\exp\frac{i}{\hbar}\left\{m^*\mathbf{v}\mathbf{r} - t\left[W_0 + \frac{m^*v^2}{2} - e\mathbf{v}\mathbf{E}t\right]\right\}, \tag{15}$$

где ψ_0 удовлетворяет уравнению

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta + U - e\mathbf{E}\mathbf{r}\right]\psi_0(r) = W_0\psi_0(\mathbf{r}), \tag{16}$$

которое решалось прямым вариационным методом при апроксимации

$$\psi_0(r) = A\left[1 + \alpha r\left(1 + \beta_0\cos\vartheta\right)\right]e^{-\alpha r}, \tag{17}$$

где $\vartheta = (\mathbf{v}\hat{\mathbf{r}})$. На рис. 1 кривые *4* и *5* показывают зависимость параметров α и β_0 от u, которая соотношением (13) связана с полем. Максимальная напряженность поля, при которой возможно равномерное поступательное движение полярона (согласно критерию Хиппеля она равна $E_{\text{пр}}$), дается (12) при $B = 1$.

Полученные результаты для волновой функции были использованы для нахождения зависимости потенциальной энергии электрона от расстояния вдоль направления поля [6, 10]. Оказалось (рис. 5), что при равномерном движении полярона в поле, даже при поле порядка $E_{\text{пр}}$, искажение потенциальной ямы не приводит к выпадению дискретного уровня электрона из ямы, т. е. «разрушение» полярона может произойти либо вследствие туннельного эффекта, либо вследствие ускорения и перехода электрона в зонное состояние.

Заметим, что проведенное рассмотрение страдает тем недостатком, что не учитывает ослабления связи с ростом скорости полярона, которое, как показали Буймистров и Пекар [11], на самом деле имеет место.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Пекар С. И., Исследования по электронной теории кристаллов.— ГИТТЛ, М.— Л., 1951.
2. Боголюбов Н. Н., Укр. матем. ж., 2, 3 (1950).
3. Толпыго К. Б., Тр. КГУ, Матем. сб., *5*, 99 (1951); Тр. Ин-та физ. АН УССР, вып. 6, 102 (1955).
4. Czerny M., Z. Phys., 65, 600 (1930).
5. Горкун Ю. И., Ж. техн. физ., 27, 1764 (1957).
6. Горкун Ю. И., Толпыго К. Б., Докл. АН СССР, **120**, 491 (1958).
7. Горкун Ю. И., Толпыго К. Б., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 377 (1958).
8. Толпыго К. Б., Урицкий З. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 30, 929 (1956).
9. Горкун Ю. И., Укр. фiз. ж., 3, 289 (1958).
10. Горкун Ю. И., Укр. фiз. ж., 3, *1* (додаток), 32 (1958).
11. Буймистров В. М., Пекар С. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 33, 1271 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. Е. ГЛАУБЕРМАН

О НОВОЙ ФОРМЕ ПОЛЯРНОЙ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛА

В теории слабо возбужденных кристаллов, когда число элементарных возбуждений невелико, в так называемой полярной модели большие удобства представляет метод, позволяющий сразу выделить часть гамильтониана, содержащую элементарные возбуждения. В связи с этим в основу многих теоретических исследований металлов, полупроводников и диэлектриков полагался метод Шубина — Вонсовского.

При преобразовании гамильтониана вторичного квантования, записанного в фермиевских амплитудах, к новым операторам квазичастиц в методе Шубина — Вонсовского возникают по крайней мере две трудности. Первая заключается в том, что операторы квазичастиц вводятся как операторы типа Бозе, что физически мало приемлемо (если мы имеем в виду то́ковые квазичастицы). Второй трудностью является конструктивная сложность способа построения гамильтониана в новых операторах, при котором на основе качественных (впрочем, достаточных) соображений приходится выражать билинейные группы амплитуд Ферми через группы операторов состояний узлов решетки. Так, например, для популярной модели атомного кристалла с одним валентным s-электроном на каждом атоме билинейные группы операторов Ферми типа $a_q{}^{+}a_{q'}$ нужно заменять суммой четверных произведений операторов Шубина — Вонсовского, определенных как операторы бозевского характера:

$$a_q^{+}a_{q'} \rightarrow \Psi_q^{+}\psi_q\Phi_{q'}\varphi_{q'} - \Psi_q^{+}\psi_q\psi_{q'}^{+}\Psi_{q'} + \varphi_q^{+}\Phi_q\Phi_{q'}^{+}\varphi_{q'} + \varphi_q^{+}\Phi_q\psi_{q'}^{+}\Psi_{q'},$$

где Φ_q, $\Phi_q{}^{+}$; Ψ_q, $\Psi_q{}^{+}$; φ_q, $\varphi_q{}^{+}$; ψ_q, $\psi_q{}^{+}$ — операторы для двоек, дырок, простых правых и простых левых узлов, соответственно.

Далее, для получения оператора возбуждений приходится всегда переходить к квазиклассическому приближению для операторов, не представляющих эти возбуждения (например, φ и ψ), при котором статистические средние для соответствующих чисел заполнения зависят от числа возбуждений. Все эти этапы не обладают математической прозрачностью, характер соответствующих преобразований с точки зрения квантовой механики остается не вполне ясным.

В связи с вышеизложенным предлагается следующая схема перехода к гамильтониану возбуждений в полярной модели, учитывающая особенности фона и представляющая собой каноническое преобразование. Имея в виду модель атомного кристалла, упомянутую ранее, рассмотрим линейное преобразование амплитуд Ферми:

$$a_{q\,1/2}^{+} = A\alpha_q^{+} + B\beta_q, \quad a_{q\,-1/2}^{+} = C\alpha_q^{+} + D\beta_q,$$

$$a_{q\,1/2} = A\alpha_q + B\beta_q^{+}, \quad a_{q\,-1/2} = C\alpha_q + D\beta_q^{+}, \tag{1}$$

где A, B, C и D — действительные числа, операторы α_q^{+} и α_q представляют двойки, а операторы β_q^{+} и β_q — дырки. Преобразование (1) является каноническим и определяет новые операторы как операторы фермиевского типа.

Из перестановочных соотношений для фермиевских амплитуд

$$a^+_\lambda a_{\lambda'} + a_{\lambda'} a^+_\lambda = \delta_{\lambda\lambda'} \tag{2}$$

и условий сохранения полного числа электронов

$$\sum_q a^+_{q^1/_2} a_{q^1/_2} = M + S, \quad \sum_q a^+_{q-^1/_2} a_{q-^1/_2} = L + S, \tag{3}$$

где M — число простых правых узлов, L — число простых левых узлов, а S — число двоек, равное числу дырок, с учетом требования

$$\sum_q \overset{+}{\alpha}_q \alpha_q = S, \quad \sum_q \overset{+}{\beta}_q \beta_q = S, \tag{4}$$

мы получаем систему уравнений для коэффициентов преобразований:

$$\begin{gathered} A^2 + B^2 = 1, \quad AC + BD = 0; \quad n + s = (C^2 - D^2)\,s + D^2; \\ C^2 + D^2 = 1; \quad m + s = (A^2 - B^2)\,s + B^2, \end{gathered} \tag{5}$$

откуда

$$A^2 = \frac{n}{m+n}, \quad B^2 = \frac{m}{m+n}, \quad A^2 = D^2, \quad B^2 = C^2. \tag{6}$$

Здесь концентрации n и m равны $n = \frac{L}{N}$, $m = \frac{M}{N}$; использовано нормировочное условие $m + n + 2s = 1$ $\left(s = \frac{S}{N}\right)$.

В связи с тем, что постоянные A^2, B^2, C^2 и D^2 выражаются через относительные концентрации простых узлов, они не содержат нормировочной постоянной статистических выражений для m и n и эти последние должны рассматриваться как фоновые концентрации.

Окончательно преобразование (1) получается в виде:

$$\begin{gathered} \overset{+}{a}_{q^1/_2} = A_1 \overset{+}{\alpha}_q + B_1 \beta_q, \quad \overset{+}{a}_{q-^1/_2} = B_1 \overset{+}{\alpha}_q - A_1 \beta_q, \\ a_{q^1/_2} = A_1 \alpha_q + B_1 \overset{+}{\beta}_q, \quad a_{q-^1/_2} = B_1 \alpha_q - A_1 \overset{+}{\beta}_q, \end{gathered} \tag{7}$$

где

$$A_1 = \sqrt{\frac{n}{n+m}}, \quad B_1 = \sqrt{\frac{m}{n+m}}. \tag{8}$$

Обращение полученных формул дает:

$$\begin{gathered} \overset{+}{\alpha}_q = A_1 \overset{+}{a}_{q^1/_2} + B_1 \overset{+}{a}_{q-^1/_2}, \quad \overset{+}{\beta}_q = B_1 a_{q^1/_2} - A_1 a_{q-^1/_2}, \\ \alpha_q = A_1 a_{q^1/_2} + B_1 a_{q-^1/_2}, \quad \beta_q = B_1 \overset{+}{a}_{q^1/_2} - A_1 \overset{+}{a}_{q-^1/_2}. \end{gathered} \tag{9}$$

Для иллюстрации метода рассмотрим задачу об атомном полупроводнике с одним валентным s-электроном на каждом атоме в скрещенных электрическом и магнитном полях $\mathbf{F} \parallel Oy$, $\mathbf{H} \parallel Oz$, решенную нами ранее в терминах теории Шубина — Вонсовского [1].

Гамильтониан системы после преобразования (7) и изъятия постоянных членов, относящихся только к фону, имеет смысл гамильтониана возбуждения и равен

$$\begin{gathered} H_{\text{возб}} = eF \sum_q R_{qy} (\alpha^+_q \alpha_q - \beta^+_q \beta_q) + \mu_{\text{B}} H \frac{m-n}{m+n} \Big[N - \sum_q (\alpha^+_q \alpha_q + \beta^+_q \beta_q) \Big] + \\ + \frac{1}{2}(A + I) \sum_q (\alpha^+_q \alpha_q + \beta^+_q \beta_q) + \sum_{q \neq q'} L_{qq'} (\alpha^+_q \alpha_{q'} - \beta^+_q \beta_{q'}) \end{gathered} \tag{10}$$

в приближении, в котором отброшены как малые высшего порядка члены, описывающие взаимодействие квазичастиц (т. е. существенно использовано условие малости числа возбуждений $Sp\sum_q(\alpha_q^+\alpha_q+\beta_q^+\beta_q)\ll N$). В магнитном поле для «фоновых» концентраций используем больцмановские выражения и получим:

$$\frac{m-n}{m+n}=\operatorname{th}\frac{\mu_{\text{B}}H}{kT}. \tag{11}$$

Оператор возбуждений в методе Шубина — Вонсовского, после усреднения по фону, был нами ранее получен в том же «квадратичном» приближении в виде:

$$H_{\text{возб}}=eF\sum_q R_{qy}(\Phi_q\Phi_q^+-\Psi_q\Psi_q^+)+\mu_{\text{B}}H\operatorname{th}\frac{\mu_{\text{B}}H}{kT}\Big[N-\sum_q(\Phi_q\Phi_q^++\Psi_q\Psi_q^+)\Big]+$$
$$+\frac{1}{2}(A+I)\sum_q(\Phi_q\Phi_q^++\Psi_q\Psi_q^+)+\sum_{q\neq q'}L_{qq'}(\Phi_q\Phi_{q'}^+-\Psi_q\Psi_{q'}^+). \tag{12}$$

Таким образом, в принятом приближении в окончательном результате отличие заключается лишь в том, что в предлагаемой схеме операторы двоек и дырок выступают как операторы фермиевского типа. При этом в новой схеме построение гамильтониана обладает исключительной простотой и четкостью на всех его этапах.

Предлагаемая схема обладает определенной общностью и может быть распространена на случай спиновозамкнутого фона (кристаллы «типа германия»), на случай примесных кристаллов и др.

В разработке схемы и решении ряда конкретных задач принимали участие В. Владимиров и И. Стасюк.

Цитированная литература

1. Глауберман А. Е., Музычук А. М., Укр. фіз. ж., *3*, 178 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Э. Г. ПЕТЦОЛЬД

НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКИСИ ЦИНКА С ПРИМЕСЬЮ ОКИСИ ВИСМУТА

Из работ Лосева [1] впервые стало известно о возникновении свечения в месте контакта металла с полупроводником при прохождении тока. В дальнейшем ряду авторов удалось наблюдать эффект Лосева на монокристаллах сернистого цинка [2], сернистого кадмия [3, 4], алмаза [5], германия [6] и других веществах. Исследования электролюминесценции на спеченных поликристаллических образцах не проводились.

Эффект Лосева принципиально позволяет получить более высокий световой выход по сравнению с электролюминесценцией веществ, взвешенных в диэлектрической среде (эффект Дестрио [7]), что имеет важное значение для технического использования данного явления [8, 9]. Поэтому изучение эффекта Лосева представляет интерес не только с научной, но и с технической точки зрения.

В данной работе изучались некоторые электролюминесцентные свойства смеси электронного полупроводника — окиси цинка с дырочным полупроводником — окисью висмута при прохождении постоянного тока через образец. Вблизи точечных электродов наблюдалось либо желтое, либо голубое свечение, в зависимости от условий обжига образцов и концентрации примеси.

Электрические и электролюминесцентные свойства образцов

Механическая смесь окиси цинка и окиси висмута спрессовывалась под давлением $5 \cdot 10^4$ кг см$^{-2}$. Процентное содержание примеси определялось по весу и изменялось от 1 до 60%. Температура и время прокаливания, быстрота охлаждения и содержание примеси — все это в сильной степени влияет на электрические свойства образцов. Так, например, образец 102 имел значение электропроводности порядка $10^{-8}\,\Omega^{-1}$ см$^{-1}$, а образец 122 порядка $10^{-10}\,\Omega^{-1}$см$^{-1}$. Чем выше электропроводность, тем резче и раньше наступают отклонения от закона Ома (кривая *5*, рис. 1).

Несомненно, что электрические свойства образцов определяют их электролюминесцентные свойства. Так, образцы с большим удельным сопротивлением давали желтое свечение, а образцы с малым удельным сопротивлением — синее. Свечение, наблюдаемое вблизи обоих электродов, воспринималось фотоумножителем ФЭУ-19 и регистрировалось зеркальным гальванометром. Образец прикрепляли к специальному держателю, который помещали в сосуд типа дьюара, что позволяло вести наблюдения при различных температурах. Температура образца измерялась двумя медь-константановыми термопарами; одна термопара крепилась к одному из электродов, другая помещалась в углубление, сделанное в образце.

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности свечения от тока, проходящего через образец. Понижение температуры до —100° ведет к еще более резкой зависимости интенсивности свечения от тока, а также к уменьшению начального тока «зажигания» электролюминесценции. Следует обратить внимание на тот факт, что образцам, имеющим бо́льшую электропроводность, требуется больший ток «зажигания» (рис. 3).

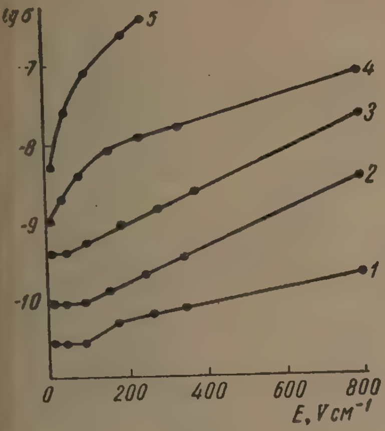


Рис. 1

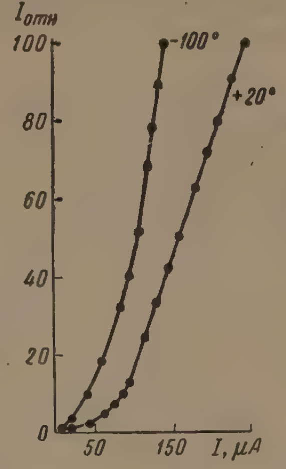


Рис. 2

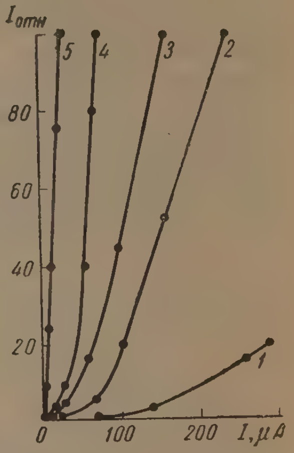


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость электропроводности от напряженности поля: *1* — 3% Bi$_2$O$_3$ (образец 122), быстрое охлаждение, $T = 900°$, $t_{пр} = 15$ мин; *2* — 10% Bi$_2$O$_3$ (образец 124), быстрое охлаждение, $T = 900°$, $t_{пр} = 15$ мин; *3* — 20% Bi$_2$O$_3$ (образец 125), быстрое охлаждение, $T = 900°$, $t_{пр} = 15$ мин; *4* — 1% Bi$_2$O$_3$ (образец 123), быстрое охлаждение, $T = 900°$, $t_{пр} = 15$ мин; *5* — 3% Bi$_2$O$_3$ (образец 102), медленное охлаждение, $T = 1150°$, $t_{пр} = 15$ мин

Рис. 2. Зависимость интенсивности свечения от тока, проходящего через образец с 5% Bi$_2$O$_3$ (образец 123), быстрое охлаждение, $T = 900°$, $t_{пр} = 15$ мин

Рис. 3. Зависимость интенсивности свечения от тока, проходящего через образец: *1* — образец 102; *2* — образец 123; *3* — образец 124; *4* — образец 125; *5* — образец 122

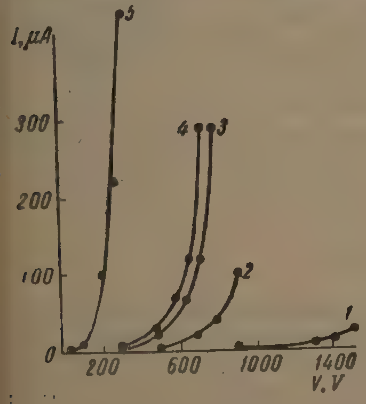


Рис. 4

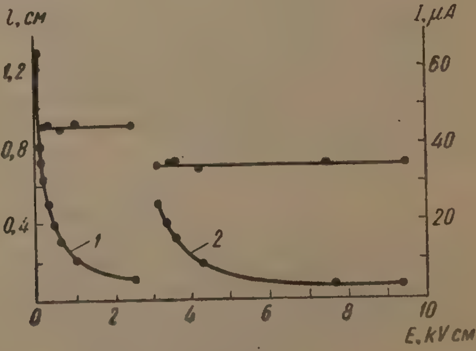


Рис. 5

Рис. 4. Вольт-амперные характеристики образцов: *1* — образец 122; *2* — образец 124, *3* — образец 123, $T = 20°$; *4* — образец 123, $T = -100°$; *5* — образец 102

Рис. 5. Изменение напряженности поля и тока через образец: *1* — образец 141, 30% Bi$_2$O$_3$, $t_{пр} = 15$ мин, $T = 1100°$, быстрое охлаждение; *2* — образец 124

Вольт-амперные характеристики (рис. 4) носят резко выраженный нелинейный характер. Понижение температуры образца до —100° приводит к незначительному изменению вольт-амперной характеристики (кривая *4*).

Интересным является тот факт, что ток «зажигания» электролюминесценции не меняется при изменении напряженности поля в несколько раз (рис. 5).

Зондовым методом при помощи струнного электрометра было измерено распределение потенциала вдоль поверхности образца. Из рис. 6 видно, что распределение потенциала нелинейно, причем для некоторых образцов глубина скачка может достигать десятых долей миллиметра и больше. С увеличением приложенного напряжения распределение делается более равномерным. Распределение интенсивности свечения определялось путем фотометрирования снимков и считалось пропорциональным плотности почернения. Из рис. 6 видно также, что свечение больше там, где наиболее резко изменяется поле.

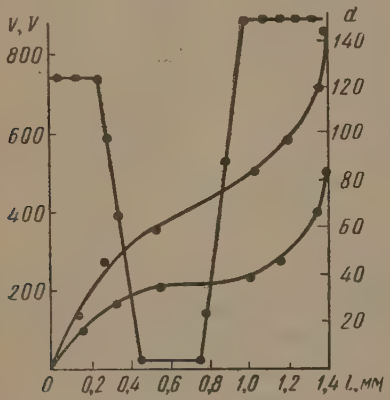


Рис. 6

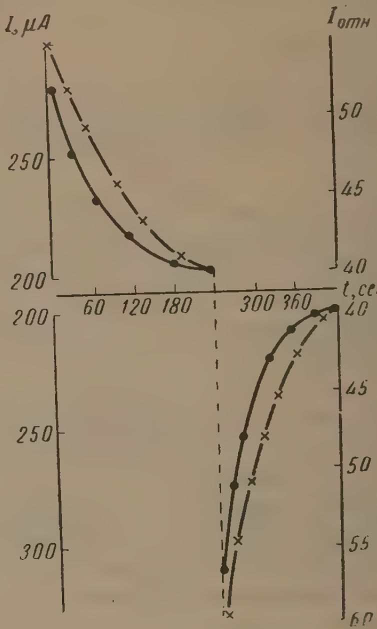


Рис. 7

Рис. 6. Распределение потенциала и интенсивности свечения между электродами (образец 122)

Рис. 7. Изменение тока (точки) и интенсивности свечения (крестики) со временем (образец 122)

Если изменить направление тока, то ток и интенсивность вначале резко возрастают, а затем уменьшаются до первоначального значения (рис. 7), причем процесс достижения равновесного состояния достаточно длителен и достигает 2÷3 мин.

Обсуждение результатов

Ряд авторов [10—14] считают, что для возникновения электролюминесценции требуется значительная концентрация поля в небольшом объеме образца и наличие источника носителей зарядов. При этом считается, что высокая напряженность поля порядка $10^5 V\ см^{-1}$ образуетс в n—p-переходе, размеры которого $10^{-5}\div10^{-6}$ см. Однако одним n—p переходом объяснить изложенные выше экспериментальные данные не возможно; во-первых, потому что свечение и скачки потенциала наблюдаются у обоих электродов, во-вторых, скачки распространяются на глубину порядка десятых долей миллиметра.

В работах Космана и его сотрудников [15—20] неоднократно высказывалось предположение, что прохождение электрического тока чере диэлектрик или полупроводник всегда сопровождается накоплением объемного заряда. Возникновение приэлектродных объемных зарядов распространяющихся на значительную глубину [21, 22], приводит целому ряду вторичных явлений.

О влиянии объемных зарядов на различные свойства полупроводников указывается и в работах [23—27].

Рассмотренные выше экспериментальные факты несомненно связаны с объемными зарядами, которые производя значительные изменения в приэлектродных областях, вызывают появление электролюминесценции.

Цитированная литература

1. Лосев О. В., Телеграфия и телефония без проводов, *18*, 45 (1923); то же, *26*, 403 (1924); то же, *5* (44), 485 (1927).
2. Piper W. W., Williams F. E., Phys. Rev., 99, 110 (1955).
3. Böer K. M., Kümmel H., Z. phys. Chem. (DDR), 200, 190 (1952).
4. Smith P. W., Phys. Rev., 93, 347 (1954).
5. Thornton W. A., J. Appl. Phys., 28, 313 (1957).
6. Haynes I. R., Phys. Rev., 98, 1866 (1955).
7. Destriau G., J. chim. phys., 33, 620 (1936).
8. Halsted R. E., Koller L. R., Proc. IRE, 43, 1911 (1955).
9. Koller L. R., U. S. Patent, 2, 765 (5/81/55).
10. Piper W. W., Williams F. E., Phys. Rev., 98, 1805 (1955).
11. Smith R. W., Phys. Rev., 105, *3*, 900 (1957).
12. Fischer A. K., Z. Naturforsch., 8-a, 756 (1953).
13. Curie D., J. Phys. Radium, 14, 672 (1953).
14. Piper W. W., Williams F. E., Brit. J. Appl. Phys., Supplement., *4*, 39 (1955).
15. Косман М. С., Писаренко В. Ф., Тр. Всес. конф. по физике диэлектриков.— Днепропетровск, 1956.
16. Косман М. С., Новосельцев В. С. Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та, 148, 51 (1958).
17. Косман М. С., Тазенков Б. А., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та, 148, 191 (1958).
18. Косман М. С., Колесова О. И., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та, 148, 227 (1958).
19. Косман М. С., Федоров И. В., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та, 148, 91 (1958).
20. Косман М. С., Стукен И. Б., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та, 148, 237 (1958).
21. Карев М. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 7, 1018 (1937).
22. Карев М. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 7, 1185 (1937).
23. Smith R. W., Phys. Rev., 97, 1525 (1955).
24. Smith R. W., Rose A., Phys. Rev., 97, 1531 (1955).
25. Rose A., Phys. Rev., 97, 1538 (1955).
26. Decey G. C., Phys. Rev., 90, 759 (1953).
27. Schocley W., Prim R. C., Phys. Rev., 90, 753 (1953).

ДИСКУССИЯ

Г. И. Сканави (по сообщению Э. Г. Петцольда).— В лаборатории люминесценции ФИАНа года два назад Л. А. Тумерман с сотрудниками наблюдал свечение в неоднородных средах, содержащих порошки и органические связки. Это свечение имело разный цвет в зависимости от сорта материала. Спектр свечения оказался полосатым. Л. А. Тумерман сначала считал, что это особый вид электролюминесценции. Однако потом выяснилось, что наблюдалось свечение паров разной плотности, которые имеются в порах композиционного материала. В работе Э. Г. Петцольда получаются примерно те же результаты для керамических образцов системы: окись цинка — окись висмута, которые, по-видимому, имели поры.

Меня интересует вопрос, нельзя ли все-таки приписать это свечение в сильных полях просто каким-то вторичным явлениям, например ионизации и возбуждению газов в порах и на поверхности образца.

Э. Г. Петцольд.— В спеченной окиси цинка, не содержащей примеси окиси висмута, свечение не наблюдается. Хотя распределение пор не исследовалось, вряд ли можно думать, что малая примесь окиси висмута сильно увеличивает количество пор или изменяет их распределение. Кроме того, следует подчеркнуть, что свечение оставалось неизменным после обезгаживания образцов в вакууме около 10^{-5} мм рт. ст. В вакууме наблюдается такое же свечение, как и при атмосферном давлении. Свечение возникает на поверхности, и спектр свечения отличается от спектра свечения при коронировании. Наше свечение имеет желтый цвет. Материал электрода не играл роли, электроды делались в виде острия. Нами установлено, что свечение зависит от концентрации примесей и условий отжига. Оно наблюдалось не только в воздухе и в вакууме, но также в касторовом масле, бензине и жидком воздухе. Во всех этих случаях спектр свечения оставался неизменным. Свечение возникает и в спеченной окиси цинка с добавкой Cu_2O, но спектр свечения отличается от спектра свечения спеченной окиси цинка с добавкой окиси висмута.

Г. И. Сканави.— Из ответа Э. Г. Петцольда видно, что наблюдаемое свечение представляет определенный интерес и, по-видимому, не может являться свечением газов или паров.

К. Б. Толпыго (по докладам В. А. Чуенкова *).—Два года назад на конференции по физике диэлектриков в Днепропетровске мы выступили с поляронной теорией пробоя. В процессе рассмотрения такой теории выяснилось, однако, что проблема пробоя твердых диэлектриков более сложна как с точки зрения поляронной, так и с точки зрения зонной теории. Для того чтобы правильно строить теорию пробоя, нужно уметь находить функцию распределения f в зависимости от всех действующих факторов.

Кинетическим уравнением для функции распределения f является интегральное уравнение, куда входят значения f не для одной, а для всех значений энергии. Чтобы правильно и согласованно решить задачу нахождения f, нужно знать поведение носителя тока во всех областях энергии. Прежде всего необходимо знать закон дисперсии носителей тока, т. е. зависимость его энергии от импульса. Это необходимо для формулировки закона сохранения энергии и импульса при ударной ионизации. Кроме того, образование вторичного электрона может происходить с передачей импульса решетке, а при этом изменяется правило отбора. Для того чтобы правильно оценить вероятность того и другого процесса, нужно знать взаимодействие электрона с решеткой.

Проблема пробоя должна решаться постепенно. Сначала надо знать свойства носителя тока в полярных кристаллах. Подойти к этому не так просто. Если считать, что электрон проводимости есть зонный электрон, то длина волны электрона проводимости λ больше, чем длина свободного пробега l, поскольку взаимодействие зонного электрона с колебаниями решетки велико. Однако для того, чтобы можно было говорить об определенном состоянии электронов, длина волны λ должна быть гораздо меньше l. Это требование не выполняется не только для медленных, но и для быстрых зонных электронов.

Теория полярона — электрона, взаимодействующего с колебаниями кристалла, была развита С. И. Пекаром с сотрудниками; они рассматривали медленные электроны; для быстрых электронов существующая теория не позволяет произвести строгое рассмотрение состояния электронов, так как нарушаются условия отсутствия резонанса. Теория С. И. Пекара применима, если частоты поля, создаваемого движущимся поляроном, $\omega_k = kv$ (v — скорость полярона, $\mathbf{k}$ — волновой вектор в разложении индукции полярона по плоским волнам) таковы, что $\omega_k \ll \omega_0$, где ω_0 — частота ионных колебаний кристалла. Если это соотношение нарушается, то вообще теории нет.

Мы рассматриваем свойства носителей тока, исходя из приближения сильной связи, но со стороны малых скоростей. К сожалению, не удалось пока продвинуться сколько-нибудь далеко. Кривые $\mathscr{E}(v)$, которые были построены, соответствуют энергии в несколько десятых электронвольта, а что делается с электронами при больших скоростях v, — неизвестно. Но это будут далеко не зонные электроны, потому что эти

---

* Статьи В. А. Чуенкова «Теория электрического пробоя полупроводников. I» и «Теория электрического пробоя полупроводников (*n*—*н*-переходы). II» публикуются в журнале «Физика твердого тела», № 10, 1959.

зависимости очень сильно отклоняются от зависимости $\mathcal{E}(v)$ для зонного электрона. Эти свойства должны быть дальше изучены при больших скоростях.

В связи с полученными результатами к пробою надо подойти более осторожно. Я считаю, что экстраполировать эту теорию на самые быстрые электроны вряд ли возможно; однако было бы рискованно рассматривать только зонные электроны, как это сделано в докладах В. А. Чуенкова.

Можно попытаться подойти к теории пробоя иным путем, вообще не рассматривая процессов, связанных с быстрыми электронами. Разделим интервал энергии электрона на две области. В первой области электрон получает от поля энергию, меньшую или равную отдаваемой энергии; он находится в тепловом равновесии с решеткой при несколько измененной температуре. Во второй области электрон получает от поля больше энергии, чем отдает кристаллу; в этой области он будет ускоряться. Нельзя ли совсем с другой стороны подойти к проблеме пробоя, а именно, считать, что пока главная часть электронов находится в первой области энергий, то пробоя нет, но если основная часть электронов перешла во вторую область энергий, то пробой наступает независимо от дальнейшей судьбы ускорившихся электронов.

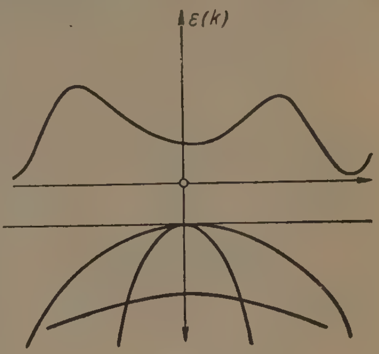


Рис. 1

Такую точку зрения выдвинул не так давно Х. Фрелих, причем сделал это несколько более последовательным образом. Он предположил, что взаимодействие электронов друг с другом приводит к установлению функции распределения типа Максвелла, но с неизвестной температурой. Тогда можно не заниматься детально вопросом ударной ионизации. Достаточно определить критерий того, что эта функция распределения остается стационарной, т. е. что основная масса электронов находится в первой области. Если встать на такую точку зрения, то наше рассмотрение может быть применено к теории пробоя, с тем только ограничением, что эта функция распределения заменена δ-функцией. Так, вообще говоря, делается в теории полупроводников.

Если считать, что мы встали на эту точку зрения и взяли в качестве функции распределения δ-функцию, то момент «срыва» и перехода электронов во вторую область может быть назван моментом пробоя. Мы не интересуемся тем, что будет происходить с электроном дальше, но знаем, что до момента срыва и непосредственно после срыва он заведомо является поляроном. Если это так, то критерий пробоя можно получить, опираясь только на теорию поляронов, несмотря на то, что сам механизм пробоя состоит в ионизации атомов быстрыми электронами. В этом смысле поляронная теория имеет даже преимущества, так как не рассматривает вовсе процессов ударной ионизации и рекомбинации, о вероятностях которых мало что известно. Рискованность такой точки зрения состоит в том, что нельзя быть уверенным, что после «срыва» из поляронного состояния не сможет установиться новый равновесный режим, где быстрые электроны окажутся в стационарном состоянии.

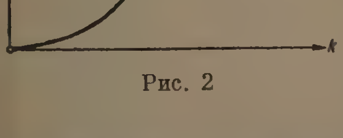


Рис. 2

В заключение я хочу отметить следующее. Имеется некоторая разница в эффективной массе электрона в полярном и неполярном кристалле. Зависимость энергии от волнового вектора **k** для германия такова, что для дырок имеются три зоны: 1) зона тяжелых дырок, 2) зона легких дырок и 3) зона, которая отстоит от второй примерно на 0,5 eV.

По-видимому, здесь квадратичное приближение применимо довольно далеко. Для электронной зоны германия минимум энергии находится в точке **k** (1,—1, —1), у края зоны. Эффективная масса электрона не изотропна. Такой же минимум имеется с противоположной стороны. Всего их должно быть восемь по всем диагоналям куба. При $\mathbf{k} = 0$ уровень энергии проходит на 0,2 eV выше, чем в минимуме (см. рис. 1). Эта величина более или менее известна, и известна эффективная масса в минимуме. По-видимому, нужно как-то апроксимировать этот ход. Новым усложнением здесь будут переходы между разными минимумами. Быстрый электрон может перейти из минимума в точку $\mathbf{k} \approx 0$. В той мере, в какой кривая $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ вблизи $\mathbf{k} = 0$ похожа на параболу, ее можно считать таковой. Однако ход $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ и эффективная масса вблизи $\mathbf{k} = 0$ неизвестны.

Но то, что происходит вблизи точки $\mathbf{k} = 0$, значительно отличается от того, что происходит вблизи минимума. Для ионных кристаллов положение более благоприятное. Расчеты, которые были нами сделаны, показывают, что максимум находится в центре зоны и зависимость энергии $\mathcal{E}$ от волнового вектора **k** имеет вид, изображенный на рис. 2, причем довольно далеко (на расстоянии нескольких электронвольт) это еще парабола. Если ограничиться не слишком быстрыми поляронами, то метод эффективных масс еще применим, и можно сделать то, о чем здесь говорили. Для дырок дело обстоит гораздо хуже, поскольку в этом случае максимум находится на краю поглощения.

Ф. Ф. Волькенштейн.— Для обыкновенной зоны дело обстоит просто. Ниже половины зоны кривая $\mathcal{E}(k)$ действительно может быть апроксимирована параболой, но на середине зоны $\frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2}$ равна нулю. При прохождении через середину зоны эффективная масса меняет знак. Единственное, что можно сказать, это то, что энергетические расстояния должны быть еще близки к нижней границе по сравнению с шириной зоны проводимости.

К. Б. Толпыго.— Мне кажется, что параболическая апроксимация идет на две трети ширины от края нижней зоны; вплоть до точки перегиба апроксимация параболой еще возможна. Это показывает сделанный нами расчет для каменной соли. Ширина зоны проводимости в этом случае составляет, по-видимому, несколько электронвольт.

Л. В. Келдыш (по докладам В. А. Чуенкова).— Ширина энергетической области, в которой применимо приближение эффективной массы, должна быть малой не только по сравнению с размерами разрешенной зоны, но и по сравнению с шириной запрещенной зоны. Действительно, энергия электрона в кристалле является многозначной функцией импульса, и зависимости энергии от импульса в валентной зоне и зоне проводимости являются различными ветвями этой функции.

Следовательно, в комплексной плоскости импульса должна иметься соответствующая точка ветвления; причем порядок расстояния до нее от края любой из зон определяется шириной запрещенной зоны. Поэтому область сходимости разложения энергии по степеням импульса и, тем более, область применимости квадратичного приближения не могут превышать ширину запрещенной зоны. В полупроводниках это очень жесткое ограничение.

Второе замечание, которое мне хотелось бы сделать, относится к выбору энергетической зависимости сечения ударной ионизации вблизи порога. Опираясь на аналогию с газами, докладчик использует линейный закон. Это, однако, не всегда оправдано. Вероятность ударной ионизации пропорциональна, грубо говоря, произведению квадрата модуля матричного элемента соответствующего взаимодействия на статистический вес конечного состояния. Последний вблизи порога квадратично зависит от энергии (три свободные частицы в конечном состоянии). В случае газов квадрат модуля матричного элемента на пороге обращается в бесконечность, так как он пропорционален вероятности того, что все три конечные частицы будут находиться в одной точке, которая для медленных частиц стремится к бесконечности из-за дальнодействующего характера кулоновского взаимодействия. Таким образом, получается линейный пороговый закон для сечения ударной ионизации.

В кристаллах с небольшой диэлектрической проницаемостью ситуация вполне аналогична той, которая имеет место в газах. Однако если диэлектрическая проницаемость кристалла велика (~ 10), то дальнодействующая часть кулоновского потенциала существенно ослаблена, и рост матричного элемента взаимодействия хотя и имеет место, но происходит лишь в очень узкой области, непосредственно примыкающей к порогу. В основной же области, ширина которой порядка потенциала ионизации, матричный элемент приблизительно постоянен, и сечение ионизации квадратичным образом зависит от превышения энергии ионизующего электрона над пороговой энергией.

Г. И. Сканави.— Я хочу отметить, что теории ударной ионизации кристаллов развивались сравнительно давно. Напомню, что теория Хиппеля и теория Фрелиха существуют уже более десяти лет. Эти простые теории подкупают тем, что дают экспериментатору формулы для вычисления пробивной напряженности, которую можно сравнить с экспериментальными данными. Этим теориям, конечно, присущи все те недостатки и погрешности, о которых здесь говорили. Однако обе эти теории дают порядок величин, довольно близкий к опытным данным.

Вместе с тем все время оставалось неясным, как обстоит дело с ударной ионизацией, если рассматривать не один электрон, а коллектив электронов, и какова функция распределения электронов в сильном поле. В принципе условие пробоя должно быть условием того, что кинетическое уравнение не имеет стационарного решения, и математическая формулировка условия электрического пробоя должна быть аналогичной формулировке условия теплового пробоя, данной Фоком.

По-видимому, все эти вычисления все-таки являются сугубо приближенными; кроме того, может быть имеется и качественная неправильность в предпосылках. К сожалению, критические замечания, высказанные здесь, относятся ко всем современным теориям ударной ионизации в кристаллах, а не только к теории, изложенной в докладе В. А. Чуенкова.

Существенно, однако, что для электрического пробоя все теории ударной ионизации приводят к росту пробивной напряженности с температурой, что согласуется с экспериментом.

К сожалению, в настоящее время мы пока не имеем однозначного экспериментального подтверждения того, что при пробое щелочно-галоидных кристаллов имеет место ударная ионизация, хотя для *п* — *н*-переходов в германии и кремнии это доказано работами Маккея и Вула и Шотова.

Основной экспериментальной задачей в области изучения пробоя щелочно-галоидных кристаллов является изыскание путей нахождения непосредственного экспериментального подтверждения того, определяется ли пробой действительно ударной ионизацией. Пока приходится довольствоваться лишь общими соображениями о том, что другие механизмы (туннельный эффект, термическая ионизация) при большой ширине запрещенного участка не могут привести к пробою в полях, близких к экспериментально наблюдаемым.

Весьма важен также вопрос о влиянии дефектов и электронов на локальных уровнях на процесс электрического пробоя. В любом реальном кристалле мы имеем дело с дефектами. Несмотря на это, подавляющее большинство теорий ударной ионизации развивается для совершенных кристаллов. Исключение составляет лишь так называемая высокотемпературная теория Фрелиха и ее развитие в некоторых последующих работах. Эти теории имеют еще более приближенный характер, чем теории ударной ионизации в совершенных кристаллах. Наряду с этим и сам экспериментальный материал, касающийся влияния разнообразных дефектов решетки на электрический пробой, совершенно недостаточен. Одной из важнейших задач физики диэлектриков в этой области является заполнение указанного пробела.

А. П. Шотов.— Можно отметить несколько экспериментальных фактов, которые, как нам кажется, прямо подтверждают ударную ионизацию в p — n-переходах германия и кремния, во всяком случае в достаточно широких p — n-переходах, которые мы исследовали.

Первый экспериментальный факт — размножение электронов, причем не только темновых (если пользоваться терминологией Ф. Ф. Волькенштейна), но и световых. Это размножение растет очень значительно при приближении к пробивной напряженности поля. Если мы будем следить за током через p — n-переход и за добавкой к току ΔI, связанной с освещением перехода, то будем наблюдать резкое увеличение как темнового тока, так и фототока ΔI. Вблизи некоторой напряженности поля, которую мы называем пробивной, как ток, так и фототок ΔI возрастают на несколько порядков; при этом $\frac{\Delta U}{\Delta I} \longrightarrow 0$.

Второй экспериментальный факт — зависимость пробивной напряженности поля от толщины перехода. Оказывается, что пробивная напряженность поля падает с увеличением толщины аналогично тому, как это наблюдается при пробое газов, благодаря ударной ионизации.

Третий экспериментальный факт — температурная зависимость пробивной напряженности. Пробивная напряженность поля в пределах от —100° до комнатной температуры, и даже несколько выше, растет с температурой, что также говорит, что здесь имеет место ударная ионизация. Для пробоя, связанного с эффектом Зинера или подобным механизмом, мы бы имели здесь на порядок более слабую зависимость, причем противоположного знака.

Б. И. Стрелков.— Наиболее полной и правдоподобной теорией пробоя твердых диэлектриков к настоящему времени, с моей точки зрения, является теория Франца, включающая в рассмотрение как первую, так и вторую стадию пробоя и объясняющая потерю электрической прочности не только ударной ионизацией под воздействием электрического поля, но и выделением тепла в результате протекания тока. Процесс пробоя, как известно, носит лавинообразный характер. Говоря языком теории связи, процесс пробоя диэлектрика характеризуется по теории Франца наличием положительной обратной связи по току, определяемой влиянием электрического поля и тепла, причем условием потери электрической прочности можно при этом считать $\beta_э + \beta_т = 1$, где $\beta_э$ и $\beta_т$ — коэффициенты положительной обратной связи по току, учитывающие соответственно влияние электрического поля и тепла на ток, протекающий через диэлектрик.

Еще более полная картина процесса пробоя может быть получена при учете и других факторов, приводящих к его развитию, а именно, электрического поля объемных зарядов носителей тока, магнитного поля, а также электрохимических изменений диэлектрика. Относительная роль того или иного фактора в развитии и протекании пробоя может определяться физико-химическими и электрическими свойствами самого диэлектрика, а также окружающими условиями (электродами, температурой).

Преобладание того или иного фактора на первой стадии потери электрической прочности определяет собой форму пробоя: электрическую, тепловую или химическую. Влияние электрического поля объемных зарядов, возникающих тем или иным образом в процессе развития пробоя, учитывается для первой стадии пробоя в так называемом стримерном механизме электрического пробоя газов. Влияние магнитного поля на первой стадии электрического пробоя не учитывалось, что оправдывается его малостью. Неучет влияния электрохимических изменений диэлектрика под воздействием электрического поля на развитие первой стадии электрического пробоя является пробелом.

На второй стадии пробоя, когда напряженность электрического поля достигает критического значения, плотность тока достигает за счет перечисленных выше факторов такой величины, когда необходимо уже учитывать как магнитное поле, создаваемое током, так и электрическое поле, создаваемое объемным зарядом носителей тока. Кроме того, благодаря большой напряженности электрического поля и выделению тепла возможны электрохимические изменения диэлектрика, приводящие к изменению его проводимости. В некоторый момент наступает такое состояние, когда коэффициент положительной обратной связи, определяемой всеми этими факторами, становится больше единицы, после чего возникает лавинообразный процесс возрастания тока. Этот момент $\beta_э + \beta_т + \beta_м + \beta_{эх} = 1$ и следует считать моментом потери электрической прочности и наступления второй стадии электрического пробоя.

Далее процесс пробоя развивается лавинообразно и благодаря очень сильным магнитным и электрическим полям приводит к возникновению плазменного шнура, который, остывая, оставляет после себя узкий канал, химический состав которого определяется химическим составом диэлектрика. Если в состав диэлектрика входит металл, то канал будет металлическим, поскольку действующие в плазменном шнуре силы способствуют концентрации металлических ионов вдоль оси шнура.

Как известно, до сих пор для исследования процессов пробоя математические машины не использовались. Учитывая сложность этих процессов, а также то, что аналитические зависимости между различными факторами, влияющими на развитие пробоя, могут быть совсем неизвестны, следовало бы попытаться использовать математические машины для моделирования процессов пробоя. Можно не сомневаться, что такой подход к решению задач, возникающих в теории пробоя, окажется плодотворным, гарантией чего является успешность его применения во многих других областях науки и техники.

В. А. Чуенков.— Выступавшие здесь затронули в основном следующие вопросы: 1) применимость метода эффективной массы при рассмотрении электрического пробоя кристаллов; 2) влияние анизотропии эффективной массы на электрический пробой кристаллов; 3) зависимость сечения ионизации от энергии ионизующего электрона; 4) роль поляронов при электрическом пробое щелочно-галоидных кристаллов; 5) механизм пробоя кристаллов. Я попытаюсь по порядку ответить на эти вопросы.

Во-первых, метод эффективной массы, строго говоря, применим у дна зоны проводимости для электронов и у верхнего края валентной зоны для дырок. Учет зависимости эффективной массы электронов от энергии не внесет существенного изменения не только в качественную сторону описания явления пробоя, но не изменит существенно также и величины пробивного поля.

Во-вторых, вопрос о влиянии анизотропии эффективной массы электронов (или дырок) на электрический пробой кристаллов требует специального рассмотрения. Можно предполагать, что результаты подобного рассмотрения не будут существенно отличаться от результатов скалярной теории.

В-третьих, в случае щелочно-галоидных кристаллов, где диэлектрическая проницаемость мала (речь идет о высокочастотной диэлектрической проницаемости), мы пользовались линейной зависимостью сечения ионизации от величины $\eta = E/J - 1$ (E — энергия электрона; J — минимальная энергия, при которой возможна ионизация), а в случае германия и кремния, где диэлектрическая проницаемость велика, мы пользовались квадратичной зависимостью сечения ионизации от величины η. При таком выборе зависимости сечения ионизации от η мы не вступаем, по-видимому, в противоречие с точкой зрения Л. В. Келдыша.

Далее, для нашей количественной формулировки критерия электрического пробоя ионных кристаллов характерными являются значения энергии электронов порядка 1÷2 eV, при которых поляронные эффекты несущественны. Поляронные эффекты необходимо учитывать при явном рассмотрении процесса рекомбинации электронов в ионных кристаллах, где основную роль играют более медленные электроны.

Наконец, в настоящее время можно считать, что процесс ударной ионизации является наиболее часто встречающимся и наиболее вероятным процессом, приводящим к электрическому пробою твердых диэлектриков и полупроводников. Ударная ионизация является единственным механизмом, позволяющим объяснить установленный на опыте факт роста пробивной напряженности с температурой. Однако не следует совершенно отбрасывать и другие возможные механизмы электрического пробоя, в частности зинеровский механизм. Известно, что зинеровский механизм играет существенную роль при пробое очень узких электронно-дырочных переходов в полупроводниках с узкой запрещенной зоной (порядка 1eV).

Материалы
II Всесоюзной конференции по физике диэлектриков

(Москва, 20—27 ноября 1958 г.)

(Окончание, см. № 1 за 1960 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. М. КАШТАНОВА, Н. Н. КУРЦЕВА и Г. И. СКАНАВИ

ИЗУЧЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ДИЭЛЕКТРИКОВ СИСТЕМЫ $SrTiO_3$—$Bi_2O_3 \cdot nTiO_2$ ($n = 2, 3$)

В работах [1, 2] было показано, что в поликристаллических диэлектриках систем $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot nTiO_2$ ($n = 2, 3$) в широком интервале концентраций компонентов имеет место релаксационная поляризация, приводящая к весьма высокой диэлектрической проницаемости ε' без сегнетоэлектрических свойств.

В настоящей работе проведено дальнейшее изучение диэлектрических свойств диэлектриков систем $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ и $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ с привлечением данных петрографического, химического и рентгеноструктурного анализов. Комплексное изучение свойств диэлектриков позволило ответить на ряд вопросов, поставленных в работе [2].

В работе [2] указывалось, что диэлектрики с сравнительно малой концентрацией титаната висмута ($n = 2, 3$) обладают аномально высокой диэлектрической проницаемостью и повышенным значением тангенса угла диэлектрических потерь. Наряду с этим отмечалось значительное потемнение образцов керамических материалов и увеличение электронной проводимости, резко зависящей от напряженности поля.

Было высказано предположение, что при спекании керамических диэлектриков такого рода в условиях высоких температур (1400÷1600°) и некоторого недостатка кислорода имеет место диссоциация окислов TiO_2 или Bi_2O_3 (с выделением кислорода), в результате чего образуются фазы с различной проводимостью. Таким образом, в этих керамических диэлектриках, кроме релаксационной поляризации, обусловленной дефектностью структуры (наличие вакантных узлов стронция), может иметь место релаксация максвелловского типа. В настоящей работе сделанное выше предположение было подтверждено результатами спекания керамических материалов в атмосфере водорода и результатами отжига образцов. При спекании в водороде материалы имели почти черную окраску.

Для восстановления содержания кислорода, выделившегося при диссоциации окислов, был применен отжиг, состоявший в длительной выдержке в атмосфере кислорода или воздуха при сравнительно высокой температуре. Восстановление содержания кислорода в керамических материалах и, следовательно, уничтожение гетерогенности микроструктуры сопровождалось, как и следовало ожидать, уменьшением значений тангенса угла потерь, диэлектрической проницаемости и электропроводности, а также посветлением образцов. Признаком практически полного восстановления диссоциированных окислов служило установление постоянных значений ε' и $\operatorname{tg} \delta$ в процессе отжига.

В настоящей работе исследовались по 10—12 керамических образцов систем $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot nTiO_2$ при $n = 2$ и $n = 3$ с различными концентрациями компонентов. Спекание достигалось без применения плавней. Хорошо спеченные образцы были подвергнуты длительному отжигу в атмосфере воздуха. Время и температура отжига устанавливались в зависимости от состава образцов и изменялись, соответственно, от 10 до 14 суток и от 1050 до 1200°. В отличие от результатов отжига материалов с небольшой концентрацией титаната висмута отжиг материалов с большим содержанием титаната висмута приводил лишь к незначительному уменьшению ε' и $\operatorname{tg} \delta$ и почти не изменял окраску образцов.

Исследование фазового состава

Полученные в результате спекания образцы керамических материалов, представляющие собой диски светло-желтого цвета, диаметром около 13 мм и высотой 3—4 мм, подвергались химическому, рентгенографическому и микроскопическому исследованиям. Расчетный состав шихты керамических материалов, результаты их химического анализа, а также расчет на условные компоненты для систем $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ и $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Расчетный состав шихты керамических масс, их химические составы и расчет на условные компоненты для системы $SrTiO_3$—$Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ (% вес)

№ материала	По расчету шихты			По химическому анализу				По данным полярографического метода		Расчет на условные компоненты, % мол	
	Bi_2O_3	TiO_2	SrO	Bi_2O_3	TiO_2	SrO	сумма	Bi_2O_3	TiO_2	$SrTiO_3$	$Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$
1	—	43,70	56,30	1,90	42,20	55,60	99,70	—	—	100,0	0,0
2	8,08	42,42	49,50	7,89	42,35	49,75	99,99	7,84	42,70	96,5	3,5
3	10,97	42,03	47,00	10,36	42,00	46,90	99,26	10,50	41,28	95,1	4,9
4	13,70	41,60	44,70	13,25	42,35	44,40	100,00	13,50	42,60	93,6	6,4
5	19,10	40,80	40,10	18,48	40,77	40,75	100,00	—	—	90,4	9,6
6	20,80	40,60	38,60	20,35	40,50	38,70	99,55	—	—	89,3	10,7
7	32,00	38,90	29,10	31,75	39,00	29,25	100,00	—	—	80,3	19,7
8	38,45	37,93	23,52	37,96	38,36	23,68	100,00	—	—	73,3	26,7
9	61,55	34,50	4,05	Не определялось						23,4	76,6
10	66	34	—							0,0	100,0

Таблица 2

Расчетный состав шихты керамических масс, их химические составы и расчет на условные компоненты для системы $SrTiO_3$—$Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ (% вес)

№ материала	По расчету шихты			По химическому анализу				По данным полярографического метода		Расчет на условные компоненты, % мол	
	Bi_2O_3	TiO_2	SrO	Bi_2O_3	TiO_2	SrO	сумма	Bi_2O_3	TiO_2	$SrTiO_3$	$Bi_2O_3 \cdot 2TiO$
1	—	43,70	56,30	1,90	42,20	55,60	99,70	—	—	100,0	0,0
14	8,02	41,70	50,28	6,66	42,00	50,60	99,26	6,58	42,10	96,5	3,5
15	11,70	40,65	47,65	7,50	43,00	47,60	98,20	—	—	95,1	4,9
16	14,18	40,15	45,67	11,00	40,65	48,00	99,65	—	—	93,6	6,4
17	19,80	38,60	41,60	18,12	38,60	44,72	101,44	18,11	38,62	90,4	9,6
18	33,80	35,20	31,0	29,00	39,00	32,10	100,10	29,00	39,00	80,3	19,7
19	41,33	33,46	25,21	37,95	35,33	27,20	100,48	—	—	73,3	26,7
20	55,5	29,95	14,55	54,00	30,50	14,60	99,10	—	—	54,0	46,0
21	68,54	26,82	4,64	67,40	27,20	4,50	99,10	—	—	23,4	76,6
22	74,50	25,50	—	73,50	25,80	—	99,30	—	—	0,0	100,0

Химические анализы исследуемых материалов произведены в ИГЕМ АН СССР И. Д. Борнеман и О. А. Алексеевой *. Проверочные определения Bi_2O_3 и TiO_2 полярографическим методом были сделаны в Институте чистых реактивов Н. М. Дятловой *.

Из табл. 1 видно, что в случае системы $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ разница между расчетным составом шихты и результатами химических анализов исследованных керамических материалов находится в пределах ошибки метода. В связи с этим расчет на условные компоненты дан по составу шихты. Напротив, в системе $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ (табл. 2) содержание Bi_2O_3, по данным химического анализа, занижено по сравнению с его количеством в исходной шихте. Это обусловлено наблюдаемым при спекании «вытеканием» Bi_2O_3. Однако расчет в этой системе также дан по шихте.

---

* Авторы выражают благодарность И. Д. Борнеман, О. А. Алексеевой и Н. М. Дятловой за указанную работу.

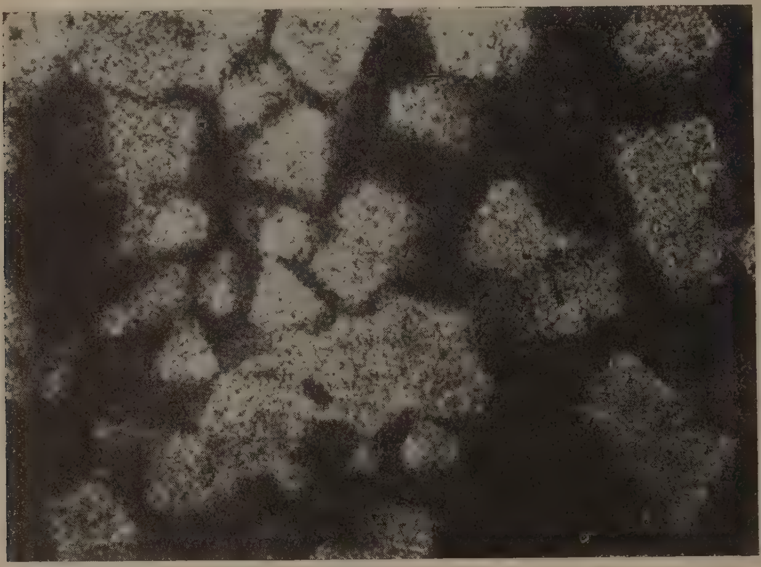


Рис. 1. Керамический материал *1*. Неоднородная структура титаната стронция. (Увел. 150×, без анализатора)

В керамическом материале *1*, шихтовой состав которого отвечает чистому титанату стронция, после спекания было обнаружено 1,90% Bi_2O_3. Последний, к сожалению, попал в изучаемый материал за счет загрязнения висмутом силитовой печи.

Исследованные диэлектрики, несмотря на специальный длительный отжиг, оказались тонкозернистыми. Размер зерен варьировался в пределах нескольких микрон, и только отдельные кристаллы достигали величины 50—70 μ. Малый размер зерен, близость отражательной способности встречающихся фаз, высокое значение коэффициента преломления затрудняли микроскопический анализ.

Для диагностики фаз использовались высокопреломляющие сплавы серы с селеном (более 70% Se). Эти смеси, по данным Ларсена и Бермана [3], пропускают главным образом литиевый свет; измерения показателей преломления, произведенные в таких смесях в белом свете, дают практически такие же результаты, как и для литиевого света. Поэтому в данной работе при определении констант всех фаз использовался белый свет.

Керамический материал, шихта которого рассчитывалась на титанат стронция, имел мономинеральный фазовый состав. Стекло в нем отсутствовало. Бесцветные изотропные зерна титаната стронция образуют, как показано на микрофотографии (рис. 1), неоднородную структуру.

По данным Левина, Филда и Плока [4], монокристаллы титаната стронция бесцветны, кубической сингонии, $a = 3{,}904$ Å; показатель преломления имеет значения от 2,3756 до 2,3804. Изученный нами титанат стронция ($a = 3{,}900$ Å, $n = 2{,}39$) имеет несколько повышенное значение коэффициента преломления за счет вхождения в его решетку незначительного количества висмута (1,90% Bi_2O_3, см. табл. 1 и 2). Самостоятельных выделений висмутовой фазы не обнаружено.

В керамических материалах *2*, *3* и *4*, несмотря на возрастание содержания в них Bi_2O_3 от 1,90 до 13,25%, фиксируется одна фаза, представляющая собой твердый раствор титанатов стронция и висмута. Коэффициент преломления последних возрастает от 2,39 до 2,42. Наличие одной фазы в образцах этих материалов подтверждается рентгенографическими данными (2).

Рис. 2. Керамический материал *2*. Появление титаната висмута (Увел. 290×; с анализатором)

В керамическом материале *5*, в котором содержание $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ достигает 9,6%$_{мол}$, отмечается появление новой фазы; однако количество ее невелико. Она бесцветна, анизотропна, $n_g = 2{,}50$, $n_p = 2{,}40$ (рис. 2). Однако рентгенографически эта фаза не обнаруживается. Основной составляющей этих материалов являются твердые растворы титанатов стронция и висмута с $n = 2{,}42$.

При содержании 10,7%$_{мол}$ $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ в керамическом материале *6* количество новой анизотропной фазы резко возрастает. Рентгенографически она по-прежнему не фиксируется и обнаруживается только в керамическом материале *7* с содержанием 19,7%$_{мол}$ $Bi_2O_3 \cdot 3TiO$.

Поскольку керамический материал *8* (26,7%$_{мол}$ $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$) целиком состоит из этой новой фазы и кубические твердые растворы титанатов стронция и висмута с $n = 2{,}42$ в нем отсутствуют, то следует заключить, что анизотропная фаза является сложным титанатом не только висмута, но и стронция.

В керамическом материале *9* (76,6%$_{мол}$ $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$) микроскопически отчетливо были установлены две анизотропные фазы, близкие по величине коэффициента преломления, значения которых определить раздельно для каждой фазы не удалось. Появление новых фаз подтверждается также рентгенографически.

Керамический материал *10*, представляющий по расчету шихты титанат висмута $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$, оказался неоднородным: он состоял из высокопреломляющей бесцветной анизотропной фазы с $n_g = 2{,}64$ и $n_p = 2{,}56$ и небольшого количества стекла, более низкопреломляющего. Наличие последнего не позволяет судить о точном составе титаната висмута, однако можно с уверенностью сказать, что эта фаза является титанатом висмута, так как, по рентгенографическим данным и микроскопии, ни рутила, ни Bi_2O_3 в образцах не обнаружено.

Оптическое изучение системы $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ также подтверждает существование кубических твердых растворов титаната висмута в титанате стронция до 9,6%$_{мол}$ $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ с возрастанием показателя преломления до 2,42 (см. табл. 2).

При увеличении содержания Bi_2O_3 в системе также появляется новая анизотропная фаза, количество которой возрастает по мере повышения Bi_2O_3. Коэффициенты преломления ее имеют значения $n_g = 2{,}56$ и $n_p = 2{,}50$. Рентгенографически она также не имеет сходства с анизотропной фазой в системе $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$.

Таким образом, рентгенографическое и микроскопическое исследование поликристаллических стронций-висмут-титанатов показало наличие твердых кубических растворов титаната висмута ($Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ или $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$) в титанате стронция примерно до 10%$_{мол}$ каждого с возрастанием показателя преломления света от 2,39 для $SrTiO_3$ до 2,42 для предельного твердого раствора.

При увеличении содержания висмута в той и другой системе (10,7%$_{мол}$ $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ и 10,7%$_{мол}$ $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$) возникает новая фаза, представляющая сложный титанат висмута, в решетку которого входит также и стронций.

В нашей лаборатории были получены дебаеграммы стронций-висмут-титанатов (в области твердых кубических растворов титаната висмута и титаната стронция) в интервале температур +20° ÷ —120° *. Неизменность системы линий свидетельствует о том, что в указанном интервале температур не происходит фазовых переходов; наблюдается лишь плавное изменение параметра решетки согласно закону $a = a_0(1 + \alpha\, \Delta t)$, где $\alpha \approx 5 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$.

Диэлектрические свойства

Все электрические измерения проводились в вакууме в довольно широком интервале температур и частот. На рис. 3 приведены концентрационные кривые ε′ и tg δ для материалов системы $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$. Из рисунка видно, что в области твердого раствора титаната стронция и титаната висмута имеет место резкое возрастание ε′ с увеличением концентрации титаната висмута. Ярко выраженный максимум концентрационной кривой ε′ соответствует твердому раствору с максимальной концентрацией титаната висмута (9,6%$_{мол}$).

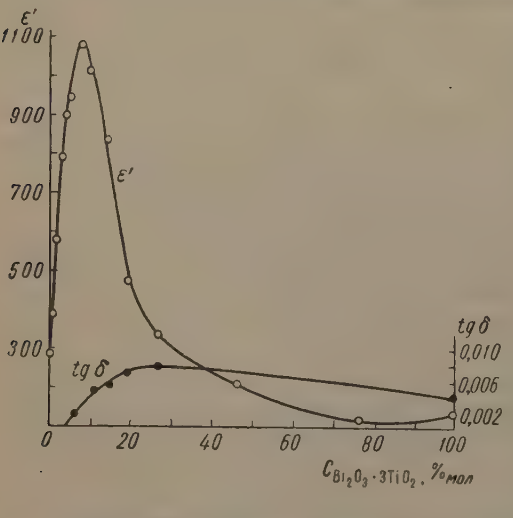


Рис. 3. Концентрационные кривые ε′ и tg δ для системы $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$. $f = 1{,}1$ MHz; $t = 20°$ (в вакууме)

Образование в материалах данной системы второй фазы (сложный титанат висмута, в решетку которого входят ионы стронция) и увеличение ее содержания за счет уменьшения количества твердых растворов титанатов стронция и висмута приводит к резкому уменьшению ε′. Существенно, что при увеличении концентрации титаната висмута возрастает не только диэлектрическая проницаемость материала, но и показатель преломления твердого раствора (см. выше). Из этого следует, что ионы вис-

---

* Рентгеновский анализ был произведен К. В. Филипповой.

мута действительно входят в решетку титаната стронция. Последнее одтверждается довольно хорошим совпадением числа атомов в элементарной ячейке, вычисленного из данных рентгеноструктурного анализа и лотности и определенного по уравнению реакции образования твердого аствора (табл. 3). Из данных табл. 3 также следует, что число атомов в элементарной ячейке твердых растворов уменьшается с увеличением концентрации титаната висмута, что свидетельствует об образовании твердого раствора второго рода типа вычитания. Замеченное в работе [2] более резкое уменьшение числа атомов в ячейке, чем это следует из уравнения реакции, связано, по-видимому, с наличием в исследуемых образцах, кроме основного твердого раствора титаната стронция и титаната висмута, второй фазы.

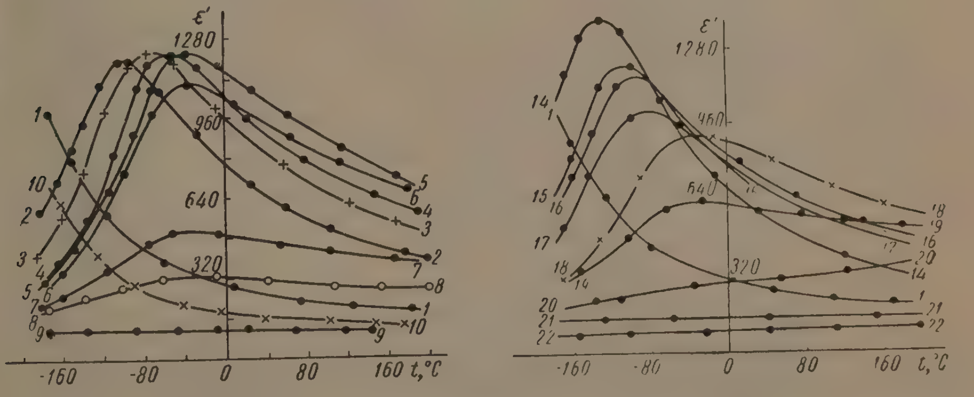
Таблица 3

Область твердых растворов $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$

№ массы	Плотность, г см³	Число ионов в 1 см³ (×10⁻²¹)				Число ионов в элементарной ячейке, вычисленное по формуле		Содержание $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$, % мол
		Bi	Ti	Sr	O	$N=\frac{Vd^*}{A \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}}$	**	
2	5,26	1,10	16,8	15,2	50,5	4,96	4,988	3,5
3	5,33	1,51	16,8	14,7	50,4	4,95	4,986	4,3
4	5,36	1,90	16,8	14,0	50,5	4,94	4,979	6,4
5	5,47	2,40	16,8	12,8	50,5	4,91	4,968	9,6

* V — объем элементарной ячейки; A — средневзвешенный атомный вес, вычисленный по составу образцов; d — плотность.

** $x\,SrTiO_3+(1-x)\,Bi_{2/3}TiO_3 \rightarrow [Sr_x \cdot Sr^*_{1/3(1-x)} \cdot Bi_{2/3(1-x)}] \cdot TiO_3$. Символом Sr^* обозначаются вакантные узлы в стронциевой части решетки.



а *б*

Рис. 4. Зависимость ε' от температуры для стронций-висмут-титанатов систем: $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ (*а*) и $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ (*б*), при частоте 1,1 MHz. Цифры у кривых — номера материалов: *а* — согласно табл. 1, *б* — согласно табл. 2

На рис. 4, *а* и 5, *а* представлены зависимости ε' и tg δ от температуры для различных материалов системы $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$. Графики подтверждают релаксационный характер поляризации твердых растворов титаната стронция и титаната висмута (материалы *2*, *3*, *4* и *5*).

При этом увеличение концентрации титаната висмута ведет к увеличению температур максимумов tg δ и ε'. При образовании в керамических материалах значительной концентрации второй фазы (материалы *6* и *7*) диэлектрическая проницаемость и потери уменьшаются, а релаксацион-

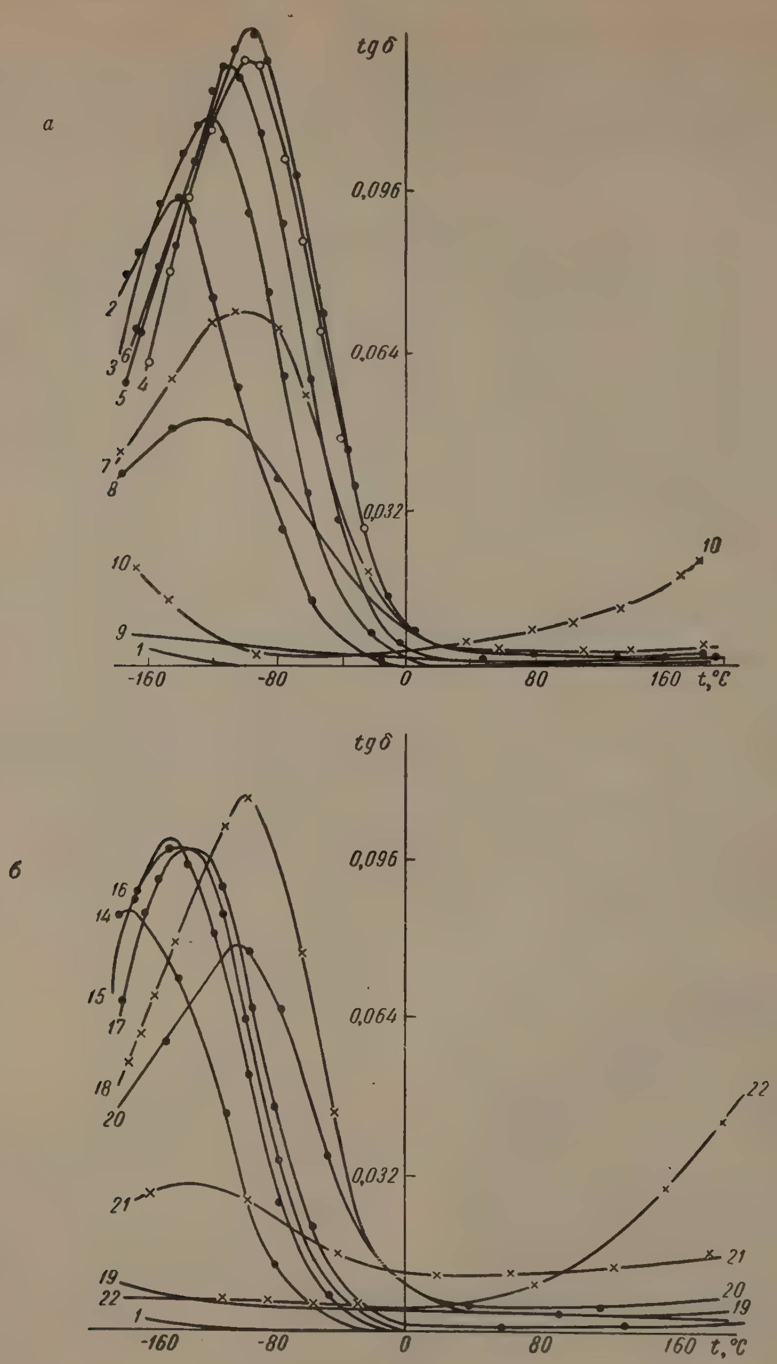


Рис. 5. Зависимость tg δ от температуры для стронций-висмут-титанатов систем: $SrTiO_3 — Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ (*а*) и $SrTiO_3 — Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ (*б*) при частоте 1,1 MHz

ный характер поляризации сохраняется, но температуры максимумов tg δ и ε′ не изменяются, несмотря на возрастание содержания титаната висмута. Для материалов с преимущественным содержанием титаната висмута (материалы *9* и *10*), как уже отмечалось в работе [2], релаксационная поляризация не наблюдается.

Поляризация сохраняет релаксационный характер и для большинства материалов системы $SrTiO_3 — Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ (см. рис. 4, *б* и 5, *б*). Ярко выраженный релаксационный характер поляризации твердых растворов,

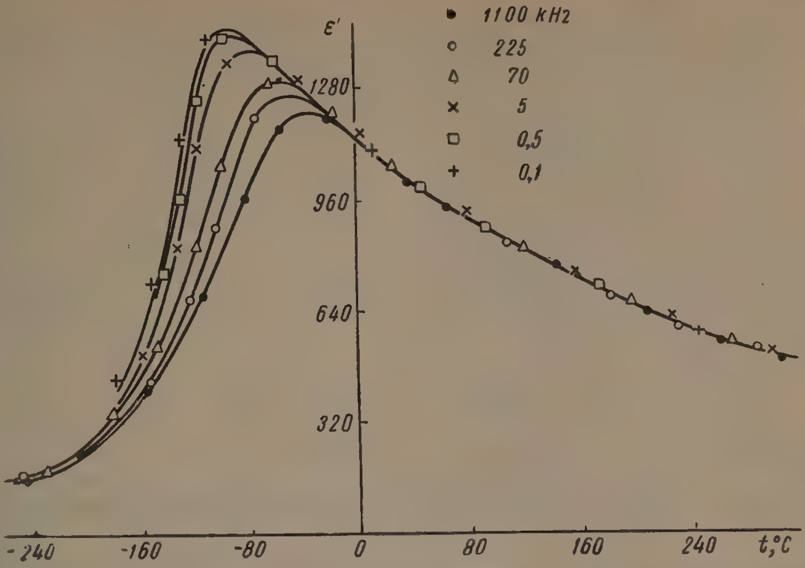


Рис. 6. Зависимость ε′ от температуры образца молекулярного состава 90,4% $SrTiO_3$ — 9,6% $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ при разных частотах

иллюстрируется рис. 6, 7,*а* и *б*, представляющими зависимость ε′, tg δ и ε″ от температуры на разных частотах для материала *5* (твердый раствор с максимальным содержанием титаната висмута). Существенно, что в области достаточно высоких температур кривые для ε′ на разных частотах совпадают.

Из рис. 6 можно получить зависимость статической диэлектрической постоянной от температуры (при высоких температурах ε_s совпадает с ε′), из тех же рисунков ε_∞ может быть получена соответствующей экстраполяцией при низких температурах.

Зная зависимость ε_s от температуры, можно сделать приблизительную оценку среднего дипольного момента $\bar{\mu}_0$ релаксирующих квазидиполей. Согласно работам [1, 2], где проведена оценка коэффициентов внутреннего поля $\left(\beta_1 \approx 0 \text{ и } \beta_2 = \frac{4\pi}{3}\right)$, между эффективным дипольным моментом и статической диэлектрической проницаемостью ε_s существует следующее приблизительное соотношение:

$$\frac{N\bar{\mu}_0^2}{12kT} \approx \frac{4\pi(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\beta_2 \varepsilon_\infty} = \frac{3(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_\infty},$$

где N — концентрация квазидиполей; ε_∞ — диэлектрическая проницаемость, обусловленная лишь чисто упругой поляризацией; β_2 — коэффициент внутреннего поля, создаваемого упругой поляризацией.

На рис. 8 приведена зависимость величины $\frac{4\pi(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\beta_2 \varepsilon_\infty}$ от $1/T$ для материала *5* $\left(\beta_2 \text{ положено равным } \frac{4\pi}{3}\right)$.

Мы видим, что в области не очень высоких температур этот график близок к прямой, из наклона которой может быть определен эффективный дипольный момент ($\bar{\mu}_0 \sim 20 \cdot 10^{-18}$ ед. CGSE). В области более высоких температур график отклоняется от прямой, что, видимо, говорит об уменьшении числа квазидиполей. Вычисление $\bar{\mu}_0$ для твердых растворов с меньшим содержанием титаната висмута (материалы *2*, *3* и *4*) дает практически ту же величину ($\sim 20 \cdot 10^{-18}$ ед. CGSE).

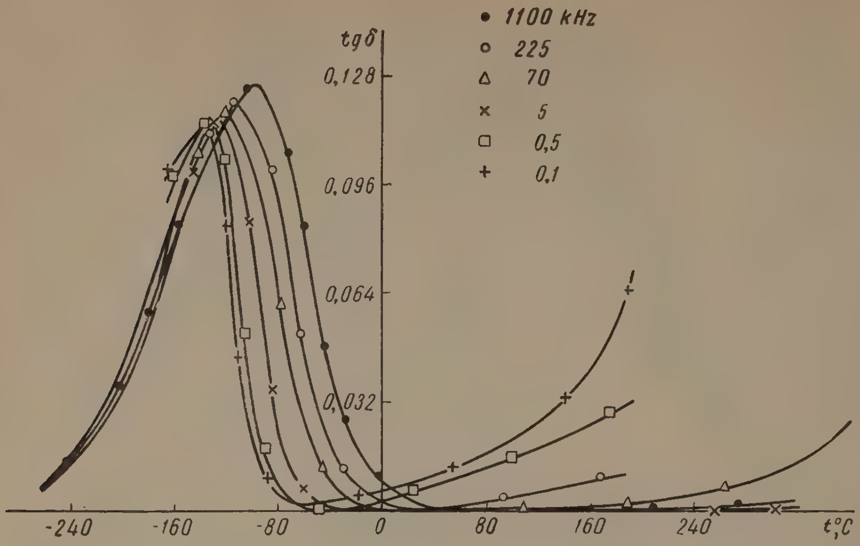


Рис. 7а

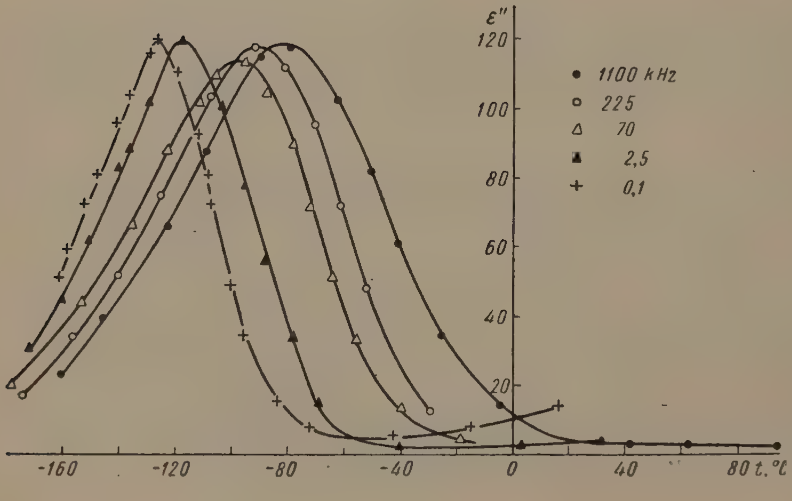


Рис. 7б

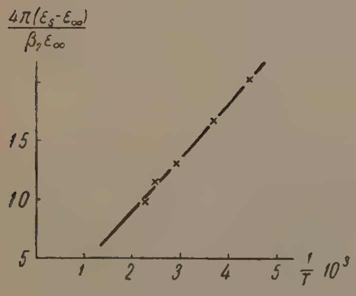


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость tg δ (*а*) и ε″ (*б*) от температуры образца молекулярного состава 90,4% $SrTiO_3$ — 9,6% $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ при разных частотах

Рис. 8. Зависимость $\frac{4\pi(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)}{\beta_2\varepsilon_\infty}$ от $1/T\cdot10^3$ для материала 5

Вид кривых $\varepsilon'(T)$, $\mathrm{tg}\,\delta(T)$ и $\varepsilon''(T)$ для твердого раствора с максимальным содержанием титаната висмута на разных частотах качественно согласуется с простейшими формулами Дебая, содержащими одно время релаксации. Однако имеются существенные различия: уширение экспериментальных кривых, уменьшение величины максимумов $\mathrm{tg}\,\delta$ и ε'', которые показывают, что в твердых растворах титаната стронция и титаната висмута имеет место набор времен релаксации.

Обсуждение вопроса о функции распределения времен релаксации для твердых растворов титаната стронция и титаната висмута, а также обсуждение вопроса о величине энергии активации релаксирующих ионов и ее зависимости от температуры, будут приведены в последующих работах.

Цитированная литература

1. Сканави Г. И., Матвеева Е. Н., Ж. эксперим. и теор. физ., **30**, 1047 (1956).
2. Сканави Г. И., Ксендзов Я. М., Тригубенко В. А., Прохватилов В. В., Ж. эксперим. и теор. физ., **33**, 320 (1957).
3. Ларсен Е., Берман Г., Определение прозрачных минералов под микроскопом.— ОНТИ, НКТП СССР, 1937.
4. Levin S. B., Field N. J., Plock F. M., J. Opt. Soc. America, **45**, 737 (1955).
5. Popper P., Ruddlesden S. N., Ingles T. A. Trans. Brit. Ceram. Soc., **56**, 356 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Г. И. СКАНАВИ

К ВОПРОСУ О ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ И ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КВАЗИДИПОЛЕЙ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ С ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ

В ряде работ установлено, что наличие дефектов кристаллической решетки часто связано с повышенными диэлектрическими потерями, а иногда и с весьма высокой диэлектрической проницаемостью. При этом диэлектрическая поляризация имеет релаксационный характер. Релаксационные диэлектрические потери наблюдаются даже в таких сравнительно простых ионных кристаллах, какими являются щелочно-галоидные кристаллы [1, 2]. При большом количестве дефектов в кристаллах структуры перовскита релаксационная поляризация проявляется ярко и приводит к весьма высоким значениям диэлектрической проницаемости и повышенным в определенной области частот и температур диэлектрическим потерям [3—5].

При интерпретации экспериментальных данных до сих пор как мы, так и другие авторы пользовались простейшими формулами Дебая без учета функции распределения квазидиполей, а также пытались найти функцию распределения из экспериментальных данных [3]. Взаимодействие диполей мы учитывали при помощи метода внутреннего (локального) поля [3, 4], находя обобщенные структурные коэффициенты внутреннего поля из экспериментальных данных. Однако указанный способ интерпретации экспериментальных результатов не является достаточно удовлетворительным в количественном отношении. Основным затруднением является то обстоятельство, что вычисление времени релаксации квазидиполей из экспериментальных данных дает результаты, не согласующиеся количественно с формулой

$$\theta = \frac{1}{2\nu} e^{\frac{U}{kT}}, \tag{1}$$

где U — энергия активации квазидиполя; ν — частота его собственных колебаний в месте закрепления; kT — энергия теплового движения, которая отвечает больцмановской статистике. Во многих случаях оказывается, что если вычислять θ из условия максимума диэлектрических потерь

$$\omega\theta = 1 \tag{2}$$

(где ω — циклическая частота переменного электрического поля), то значение энергии активации U сильно уменьшается с ростом температуры. Например, для стронций-висмут-титанатов при возрастании температуры на 40—50° U уменьшается в 2—3 раза (либо частота ν имеет абсурдно большое значение).

Очевидно, что такое сильное изменение энергии активации U с температурой не может иметь место во всяком случае в твердых диэлектриках, где изменение U при росте температуры может быть связано лишь с термическим расширением. (Температурное изменение энергии активации диполей в жидкостях, по-видимому, может быть больше; см., например, [6].)

Учет отличия локального поля от среднего для слабых полей [3, 4] приводит лишь к следующему видоизменению формулы (1):

$$\theta = \frac{M}{2\nu} e^{\frac{U}{kT}}, \tag{1a}$$

где $M = \frac{4\pi + \beta_1 (\varepsilon_s - 1)}{4\pi + \beta_1 (\varepsilon_\infty - 1)}$; ε_s и ε_∞ — статистическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости; β_1 — коэффициент, определяющий вклад в локальное поле, вносимый релаксационной поляризацией. По всей вероятности, β_1 лежит между нулем и $\frac{4\pi}{3}$ и, следовательно, $1 < M \leqslant \frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2}$. Таким образом, условие максимума потерь (2) при учете отличия локального поля от среднего должно иметь вид

$$\omega\theta = \frac{1}{M} < 1. \tag{2a}$$

Следовательно, при $M > 1$ величина энергии активации, вычисленная из экспериментальных значений ω и T, соответствующих максимуму потерь, должна еще резче уменьшаться с ростом температуры, чем для случая $M = 1$. Действительно, логарифмируя (2a) с учетом (1), получим

$$U_{M>1} = kT (\ln 2\nu - \ln \omega) - kT \ln M = U_{M=1} - kT \ln M. \tag{3}$$

Правда, коэффициент M, вообще говоря, уменьшается с ростом температуры за счет уменьшения ε_s. Однако для компенсации уменьшения $U_{M=1}$ с температурой коэффициент M должен быть очень велик и должен уменьшаться с температурой во всяком случае значительно резче, чем пропорционально $e^{1/T}$. Эти оба условия на опыте не реализуются. Действительно, если считать, что для диэлектриков с очень высокой диэлектрической проницаемостью β_1 имеет максимальное значение $\frac{4\pi}{3}$, то $M \approx \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}$. Следовательно, ε_s должна примерно на порядок превышать ε_∞ и уменьшаться с температурой значительно резче, чем пропорционально $1/T$*. Однако максимальное отношение $\varepsilon_s/\varepsilon_\infty$ (для стронций-висмут-титанатов) составляет $4 \div 5$, и, главное, ε_s уменьшается с температурой во всяком случае не резче, чем пропорционально $1/T$. Таким образом учет взаимодействия диполей при помощи приближенного метода внутреннего поля для слабых полей не дает возможности объяснить кажущееся уменьшение энергии активации квазидиполей с ростом температуры и абсурдно большие значения частоты собственных колебаний квазидиполей ν.

Известно, что в случае сильного поля, когда работа поля, затрачиваемая при переходе диполя (или слабо связанного иона) из одного равновесного положения в соседнее, сравнима с энергией теплового движения kT, кинетическое уравнение для поляризации является нелинейным по полю [7], а время релаксации зависит от напряженности поля и, следовательно, от величины поляризации. При этом диэлектрическая проницаемость также делается функцией напряженности поля, так как поляризация перестает быть линейной. Указанное обстоятельство, однако, не реализуется на опыте для многих кристаллов с дефектной структурой, диэлектрическая проницаемость которых не зависит от напряженности поля почти вплоть до пробоя. Поэтому нелинейность кинетического уравнения, обусловленная сравнительно сильным средним полем или локальным полем (которое пропорционально среднему), не может быть привлечена для объяснения вышеуказанных фактов. Такая возможность в принципе может возникнуть, если считать, что внутреннее поле не пропорционально среднему полю. Однако при отсутствии спонтанной поляризации трудно себе представить причины этой непропорциональности.

---

* Это требование вытекает из того, что энергия активации U в формуле (1) должна быть много больше kT, следовательно, и член $kT \ln M$ в (3) будет иметь существенное значение лишь при $\ln M \gg 1$.

Важной задачей теории поляризации в слабых переменных полях является строгий учет диполь-дипольного взаимодействия, основанный на статистических законах, особенно для не очень малых концентраций диполей. Эта задача является сложной, так как при значительных концентрациях диполей кинетическое уравнение, отражающее зависимость релаксационной поляризации от времени, должно, вообще говоря, становиться нелинейным. Если считать, что потенциальный барьер, разграничивающий два локальных минимума потенциальной энергии диполя (или слабо связанного иона), не зависит от величины поляризации, то кинетическое уравнение для слабых полей остается линейным. Поэтому всякий учет диполь-дипольного взаимодействия, не включающий зависимости потенциального барьера от поляризации, для случая слабых полей в принципе должен дать тот же результат, что и метод внутреннего поля, т. е. предэкспоненциальный множитель в формуле для времени релаксации (1).

Важно поэтому ответить на вопрос, имеется ли такое решение нелинейного кинетического уравнения для поляризации в слабых переменных полях, в котором учитывалась бы зависимость потенциального барьера от поляризации, макроскопические величины ε' и ε'' практически не зависели бы от напряженности поля, а время релаксации определялось бы формулой, отличающейся от формулы (1). Если такое решение имеется, то экспериментальные данные для релаксационной поляризации в ионных кристаллах смогли бы в принципе получить удовлетворительную количественную интерпретацию. Это означало бы, что расхождения между экспериментальными данными и простейшими формулами Дебая, а также формулой (1) для времени релаксации обусловлены неучетом в этих формулах такого диполь-дипольного взаимодействия, при котором потенциальный барьер зависит от поляризации. Решение этого вопроса, однако,— дело будущего.

С другой стороны, формулы Дебая для ε' и ε'', как известно, не включают функцию распределения диполей по временам релаксации. Вместе с тем многие экспериментальные данные о релаксационной поляризации в кристаллах с дефектной структурой показывают, что диполи характеризуются не одним временем релаксации, а набором времен релаксации [3—5]. Исключение составляют, пожалуй, лишь щелочно-галоидные кристаллы [1, 2]. Функция распределения диполей по временам релаксации для полярных жидкостей во многих работах определяется из экспериментальных данных. Широко распространен метод К. Коула и Р. Коула [8], согласно которому функция распределения находится при помощи кривой $\varepsilon''=f(\varepsilon')$, представляющей дугу окружности. В большинстве случаев функции распределения, найденные из экспериментальных данных, для полярных жидкостей имеют симметричный характер, и времена релаксации группируются вокруг наивероятнейшего θ_0.

При этом условие максимума фактора потерь ε'' имеет вид

$$\omega\theta_0 = 1. \tag{4}$$

Очевидно, что замена условия (2) условием (4) не может изменить результата вычислений энергии активации, и вышеуказанные трудности остаются. Иная ситуация складывается, если функция распределения диполей является несимметричной. Экспериментальные данные для стронций-висмут-титанатов показывают, что это может иметь место.

На рис. 1 приведена кривая

$$\frac{\varepsilon''}{s_s-\varepsilon_\infty}=f\left(\frac{\varepsilon'-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}\right)$$

для стронций-висмут-титанатов, построенная по данным работы [5]. Статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости ε_s и ε_∞ получены соответствующей экстраполяцией экспериментальных данных.

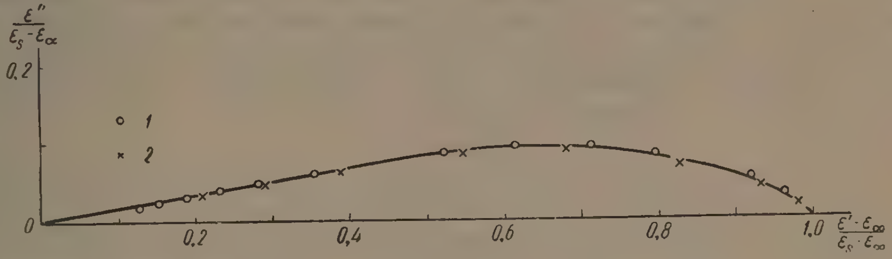


Рис. 1. Зависимость $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}$ от $\frac{\varepsilon'-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}$: *1* — $f=1{,}1$ MHz; *2* — $f=100$ Hz

Кривая рис. 1 построена с использованием экспериментальных значений ε'' и ε', полученных при разных частотах и температурах. Построение кривой по приведенным значениям $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}$ и $\frac{\varepsilon'-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}$ вместо значений ε'' и ε' дает возможность шире использовать экспериментальные данные, так как зависимость ε_s от температуры не оказывает влияния на ход этой кривой.

Из рис. 1 видно, что график сильно отличается от дуги окружности, что говорит о несимметричности функции распределения. Легко показать, что функция распределения квазидиполей в ионных кристаллах с дефектной структурой может быть несимметричной. Более того, на основании простых физических соображений легко получить вид этой функции и показать, что несимметричность ее может являться причиной сильного уменьшения эффективной энергии активации с ростом температуры. Следует помнить, однако, что изложенные ниже соображения могут иметь силу только в случае малой концентрации квазидиполей. Если дефект (вакантный узел, междуузельный ион или их группа) создает квазидиполи, вызывая соответствующие искажения в кристаллической решетке, то таких квазидиполей должно быть множество. Дефект в ионной решетке несет некоторый эффективный заряд, электрическое поле которого действует не только на ближайшие к дефекту ионы, но и на другие. Кулоновское поле сравнительно слабо убывает с расстоянием. Поэтому даже далекие от дефекта кристаллические ячейки могут быть искажены, хотя степень искажения будет уменьшаться с увеличением расстояния до дефекта. Искажение может быть таково, что некоторые заряды (ионы) в ячейке получат сравнительно большую свободу перемещения. Например, один из ионов будет иметь несколько положений равновесия, разделенных потенциальным барьером *. Высота потенциального барьера тогда будет определять энергию активации, а ширина — величину дипольного момента квазидиполя. Очевидно, что при этих условиях с увеличением расстояния от дефекта должны уменьшаться энергия активации U и дипольный момент квазидиполей μ. Но число квазидиполей, обладающих данными значениями U и μ, должно увеличиваться. В результате функция распределения оказывается несимметричной. Исходя из этих посылок, можно получить вид функции распределения.

---

* В случае стронций-висмут-титанатов вакантный узел в стронциевой части решетки может вызвать искажение кислородного октаэдра, окружающего ион титана, который поэтому будет иметь несколько положений равновесия.

Следует отметить, что обычно решается обратная задача: пользуясь экспериментальными данными, находят вид функции распределения [6, 8, 9]. Для ионных кристаллов рассматриваемого типа, а также некоторых других, это сделать невозможно, так как соответствующие интегралы не берутся. Кроме того, нам кажется интересной сама по себе задача нахождения функции распределения на основании некоторых физических представлений, не очень сильно ограниченных модельными рамками. Для решения этой задачи в нашем случае нужно задать зависимость высоты и ширины потенциального барьера квазидиполя от расстояния до дефекта. Пусть, например,

$$U = A_1 r^{-n_1}, \tag{5а}$$

$$\mu = qx = A_2 r^{-n_2}, \tag{5б}$$

где A_1, A_2, n_1 и n_2 — некоторые постоянные; q — заряд иона; x — ширина потенциального барьера. При этом высота потенциального барьера U лежит в пределах от $U_1 = A_1 r_1^{-n_1}$ до $U_2 = A_1 r_2^{-n_1}$, где r_1 — половина среднего расстояния между соседними дефектами, а r_2 — расстояние от дефекта до ближайшего созданного им квазидиполя.

Если считать, что функция распределения непрерывна, то увеличение числа квазидиполей dN, соответствующее увеличению расстояния до дефекта dr, равно

$$dN = Br^2 dr. \tag{6}$$

Время релаксации θ равно

$$\theta = \frac{M}{2\nu} e^{\frac{A_1 r^{-n_1}}{kT}} = \frac{1}{\nu'} e^{\frac{A_1 r^{-n_1}}{kT}}, \tag{7}$$

где M, как и раньше, — коэффициент, обусловленный отличием действующего (локального) поля от среднего. Будем считать, далее, что разность $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ является функцией от $N\mu^2$. Тогда функция распределения $Y(\theta)$ удовлетворяет следующему равенству:

$$Y(\theta)\, d\theta = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\int\limits_N d(N\mu^2)} d(N\mu^2). \tag{8}$$

Учитывая, что

$$d(N\mu^2) = \mu^2 dN + 2\mu N d\mu,$$

и комбинируя (5а), (5б), (6), (7) и (8), получим

$$Y(\theta) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) A_2^2 (kT)^{\frac{2n_2-3}{n_1}} (\ln\theta + \ln\nu')^{\frac{2n_2-3}{n_1}-1} \left(\frac{2}{3} n_2 - 1\right)}{n_1 \theta \int\limits_N d(N\mu^2)} =$$

$$= \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) C (\ln\theta + \ln\nu')^{\frac{2n_2-3}{n_1}-1}}{\theta} = A \frac{(\ln\theta + \ln\nu')^{n-1}}{\theta}, \tag{9}$$

где

$$A = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) C \text{ и } n = \frac{2n_2 - 3}{n_1}.$$

Из условий нормировки $\int\limits_{\theta_1}^{\theta_2} Y(\theta)\, d\theta = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ можно найти постоянную C, которая оказывается равной

$$C = \frac{(2n_2 - 3)\,(kT)^{\frac{2n_2-3}{n_1}}}{n_1\left(U_2^{\frac{2n_2-3}{n_1}} - U_1^{\frac{2n_2-3}{n_1}}\right)} = \left(\frac{kT}{U_2}\right)^n \frac{n}{1 - a^n}, \tag{10}$$

где $a = U_1/U_2$.

Зная функцию распределения, можно выразить ε' и ε'' при условии достаточно слабого дипольного взаимодействия:

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \int\limits_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{Y(\theta)\,d\theta}{1 + \omega^2\theta^2}; \tag{11а}$$

$$\varepsilon'' = \int\limits_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\omega\theta Y(\theta)\,d\theta}{1 + \omega^2\theta^2}. \tag{11б}$$

На рис. 2 представлен качественный график зависимости величины $Y(\theta)\cdot\theta = f(\theta)$ (определяющей диэлектрические потери) при разных значениях n. Легко показать, что экспериментальный график рис. 1 соответствует кривой рис. 2 при $n > 1$. Случай $n = 1$ соответствует случаю, разобранному Фрелихом [10].

Если вставить (9) в (11а) и (11б), то получаются интегралы, которые можно найти лишь методом численного интегрирования. Однако, не производя интегрирования, можно получить условие температурного максимума ε'' при данной частоте, дифференцируя (11б) по температуре с учетом того, что функциями температуры являются θ_1, θ_2, ε_s и C. Простые преобразования дают возможность записать указанное условие в следующем виде:

$$\frac{\omega\theta_2}{1 + \omega^2\theta_2^2} - \frac{\omega\theta_1 a^n}{1 + \omega^2\theta_1^2} = \frac{\varepsilon''_m(1 - a^n)}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}\left(1 + \frac{T\frac{d\varepsilon_s}{dT}}{n\,(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}\right) = C_1, \tag{12}$$

где θ_1 и θ_2 — граничные значения времени релаксации, соответствующие граничным значениям энергии активации U_1 и U_2; $n = \frac{2n_2 - 3}{n_1}$, $a = \frac{U_1}{U_2}$; производная $\frac{d\varepsilon_s}{dT}$ может быть определена из экспериментальных данных ε''_m—максимальное значение ε'', известное из экспериментальных данных.

Таким образом, условие максимума потерь содержит не одно наивероятнейшее время релаксации θ_0, а два граничных времени релаксации θ_1 и θ_2. Если заданы коэффициенты a и n, то из (12) можно найти θ_1 и θ_2; следовательно, U_1 и U_2 при известном значении частоты собственных колебаний релаксирующих групп $\nu' = 2\nu/M$. Можно считать, что эта последняя близка к $10^{12} \div 10^{13}$ сек$^{-1}$, хотя для оценки этой величины необходимы измерения в далекой инфракрасной области спектра.

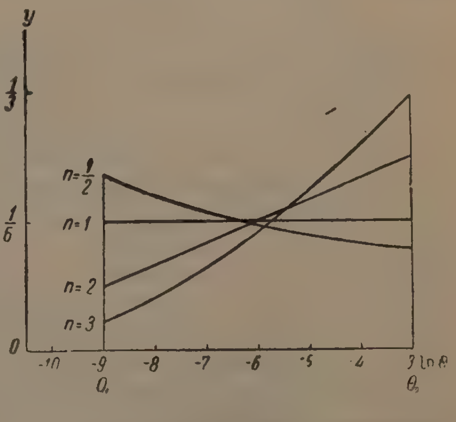


Рис. 2. Зависимость Y при различных n. $\nu' = 10^{12}$; $U_2/kT = 9$; $U_1/kT = 3$

Коэффициент $n = \frac{2n_2 - 3}{n_1} > 1$ может колебаться в сравнительно узких пределах, поскольку n_1 и n_2 вряд ли сильно отличаются от $1 \div 3$. Коэффициент $a = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{n_1}$ зависит от концентрации диполей N и от расстояния между дефектом и ближайшим к нему квазидиполем, созданным этим дефектом.

Как уже указывалось, в частном случае, когда $2n_2 = n_1 + 3$, функция распределения (9) превращается в гиперболическую функцию $Y(\theta) = A/\theta$, полученную Фрелихом [10] для распределения энергий активации от U до $U + V$ в предположении, что изменение энергии активации прямо пропорционально изменению числа диполей и что дипольные моменты всех диполей одинаковы. Использование этой функции дает условие максимума потерь, совпадающее с (4), если $\theta_0 = \sqrt{\theta_1\theta_2}$. Поэтому для ионных кристаллов гиперболическая функция непригодна. Анализ уравнения (12), полученного при использовании нашей функции распределения (9), показывает, что вычисленные значения U_1 и U_2 для некоторых значений параметров a и n могут практически не зависеть от температуры, даже при резкой зависимости величины U, определяемой из (1) по экспериментальным данным.

Это легко видеть для следующего частного случая. При достаточном интервале $\theta_2 - \theta_1$ температурный максимум ε'' будет иметь место при $\omega\theta_2 \gg 1$ и $\omega\theta_1 \ll 1$. Поэтому вместо (12) имеем приближенно

$$\frac{1}{\omega\theta_2} - \omega\theta_1 a^n \approx C_1, \qquad (12a)$$

или частота, соответствующая максимуму ε'', равна

$$\omega \approx \frac{\sqrt{C_1^2 + 4a^n\theta_2/\theta_1} - C_1}{2a^n\theta_1}. \qquad (13)$$

При данном значении $a = U_1/U_2$,

$$\theta_1 = \frac{1}{\nu'}\, e^{\frac{U_1}{kT}} = \frac{1}{\nu'}\, e^{\frac{aU_2}{kT}} = \theta_2\,(\nu'\theta_2)^{a-1},$$

или

$$\omega \approx \frac{\sqrt{C_1^2 + 4a^n\,(\nu'\theta_2)^{1-a}} - C_1}{2a^n\theta_2\,(\nu'\,\theta_2)^{a-1}} = \frac{D}{\theta_2}, \qquad (14)$$

где

$$D = \frac{1}{2a^n\,(\nu'\theta_2)^{a-1}}\left[\sqrt{C_1^2 + 4a^n\,(\nu'\theta_2)^{1-a}} - C_1\right]$$

и условие максимума ε'' имеет вид:

$$\omega\theta_2 \approx D. \qquad (15)$$

При определенных значениях a и n величина D достаточно велика и увеличивается при возрастании температуры, а граничные значения энергии активации $U_2 = kT(\ln\nu' + \ln D - \ln\omega)$ и $U_1 = a\,U_2$ оказываются практически не зависящими от температуры.

Таким образом, несимметричность функции распределения квазидиполей в ионном кристалле с дефектами вытекает из наглядных физических представлений и дает возможность качественно объяснить некоторые противоречия при интерпретации экспериментальных данных о релаксационной поляризации в этих кристаллах при помощи простейших формул Дебая.

Остается, однако, существенный вопрос о влиянии концентрации квазидиполей. Как уже указывалось, все предыдущие рассуждения были проведены при допущении достаточно малой концентрации квазидиполей. Как видно из [3—5], ярко выраженная релаксационная поляризация стронций-висмут-титанатов соответствует твердым растворам со сравнительно большой концентрацией титанатов висмута (до $10\%_{\text{мол}}$) и, следовательно, по всей вероятности, с большой концентрацией дефектов —

вакансий в стронциевой части решетки. Правда, имеются некоторые основания считать, что не все дефекты создают квазидиполи. В работе Каштановой, Курцевой и Сканави [5] на рис. 8 приведен график зависимости $\frac{4\pi(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\beta_2\varepsilon_\infty} = f(1/T)$. Наклон этого графика должен быть пропорционален произведению концентраций квазидиполей N на средний квадрат дипольного момента μ^2. В области высоких температур график отклоняется от прямой. Это обстоятельство можно понять, считая, что квазидиполи создаются лишь ассоциированными дефектами, число которых уменьшается с ростом температуры за счет диссоциации. Концентрация ассоциированных дефектов, вообще говоря, значительно меньше, чем концентрация неассоциированных дефектов. Поэтому, возможно, что концентрация квазидиполей в стронций-висмут-титанатах все же невелика.

С целью проверки количественных результатов, даваемых полученной нами несимметричной функцией распределения, при помощи электронно-счетной машины «Урал» было произведено численное интегрирование определенных интегралов (11а) и (11б). Были найдены значения следующих интегралов:

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{n}{1 - a^n}\left(\frac{kT}{U_2}\right)^n \int\limits_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{(\ln\theta + \ln\nu')^{n-1}}{(1+\omega^2\theta^2)\theta}\, d\theta$$

и

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{n\omega}{1-a^n}\left(\frac{kT}{U_2}\right)^n \int\limits_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{(\ln\theta + \ln\nu')^{n-1}}{1+\omega^2\theta^2}\, d\theta \tag{16}$$

при разных значениях параметров U_2, a и n для широкого диапазона температур (—200° ÷ +100°) и двух частот 1,1 MHz и 100 Hz при $\nu' = 10^{12}$ и 10^{13}. Результаты этих вычислений показали, что невозможно подобрать такую совокупность указанных выше параметров, при которой расчетные данные согласовались бы с экспериментальными одновременно по положению температурных максимумов ε'' при разных частотах, высоте максимумов и ширине кривых. Причиной этого, по-видимому, является сравнительно большая концентрация квазидиполей в стронций-висмут-титанатах и, следовательно, сравнительно сильное диполь-дипольное взаимодействие.

Для малых концентраций квазидиполей в ионных кристаллах с дефектной структурой изложенный здесь метод получения функции распределения, по-видимому, применим.

В обработке экспериментальных данных изложенным методом с применением электронно-счетной машины принимали участие А. М. Каштанова, Д. Г. Санников и Л. Л. Сабсович, за что автор приносит им благодарность.

**Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР**

Цитированная литература

1. Breckenridge R. G., J. Chem. Phys., **16**, 959 (1948).
2. Мацонашвили Б. Н., Сканави Г. И., Сб. тр. Второй всесоюзной конференции по физике диэлектриков. — Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
3. Сканави Г. И., Матвеева Е. Н., Ж. эксперим. и теор. физ., **30**, 1047 (1956).
4. Сканави Г. И., Ксендзов Я. М., Тригубенко В. А., Прохватилов В. В., Ж. эксперим. и теор. физ., **33**, 320 (1957).
5. Каштанова А. М., Курцева Н. Н., Сканави Г. И., см. настоящий номер журнала, стр. 114.
6. Cole R. H., Davidson D. W., J. Chem. Phys., **19**, 1484 (1951).
7. Сканави Г. И., Физика диэлектриков. (Область слабых полей).— ГТТИ, 1949.
8. Cole K., Cole R., J. Chem. Phys., **9**, 341 (1941).
9. Fuoss R., Kirkwood J., J. Amer. Chem. Soc., **63**, 385 (1941).
10. Fröhlich H., Theory of dielectrics.— Oxford, 1949; sec. edd., 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. В. СИНЯКОВ и А. М. СОЛОК

РЕЛАКСАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ $SrTiO_3 \cdot nMnO$

Введение

Согласно гипотезе об ионной релаксационной поляризации, предложенной Сканави [1], и ряду экспериментальных работ Сканави и его сотрудников [2], можно синтезировать диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью, если в решетке типа перовскита частично заменить двухвалентный катион катионом более высокой валентности. К таким диэлектрикам, как известно, относится СВТ*, у которого заменяющим катионом является трехвалентный ион висмута.

Представляло интерес изучить влияние ионов марганца на диэлектрическую поляризацию титаната стронция. Как известно [3], $MnCO_3$ разлагается при нагревании в воздушной атмосфере на MnO и CO_2. Закись марганца при дальнейшем нагревании может окисляться за счет кислорода воздуха до своих высших окислов — курнакита (Mn_2O_3), гаусманита Mn_3O_4 и др. Таким образом, наличие в $SrTiO_3$ ионов трехвалентного марганца может вызвать релаксационную поляризацию. Исходя из этих же представлений, можно ожидать возникновения релаксационной поляризации и в системах $Bi_2O_3 \cdot nMnO$.

Приготовление образцов

В настоящей работе исследовались керамические образцы следующего состава (табл. 1).

Образцы изготовлялись по известной для керамических диэлектриков технологии. Электроды наносились методом вжигания серебра. Измерения ε и tg δ в переменном поле высокой частоты (1,5 MHz и 12 MHz) производились на куметре КВ-1 в широком температурном интервале.

Таблица 1

$SrTiO_3$	$Bi_2O_3 \cdot MnO$	$Bi_2O_3 \cdot 2MnO$	$Bi_2O_3 \cdot 3MnO$	MnO	Температура спекания °C (в течение 1 часа)
100	—	—	—	—	1440
99	1	—	—	—	1440
97	3	—	—	—	1390
97	—	—	—	3	1420
95	5	—	—	—	1390
90	10	—	—	—	1360
—	100	—	—	—	720
—	—	100	—	—	740
—	—	—	100	—	840

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость ε и tg δ образцов 97 $SrTiO_3$ + 3 MnO (кривые *1*, *2*) от температуры на различных частотах. Как видно из рис. 1, максимум температурной зависимости диэлектрической проницаемости с повышением частоты смещается в сторону более высоких температур. Наличие температурного максимума, а также смещение его при изменении частоты переменного поля свидетельствует о релаксационной поляризации системы 97 $SrTiO_3$ + 3 MnO.

Для выяснения структурных особенностей полученных образцов был проведен рентгенографический анализ. Данные анализа и измерение плотности образцов позволили вычислить число частиц в элементарной ячей-

---

* Твердый раствор титанатов стронция и висмута.

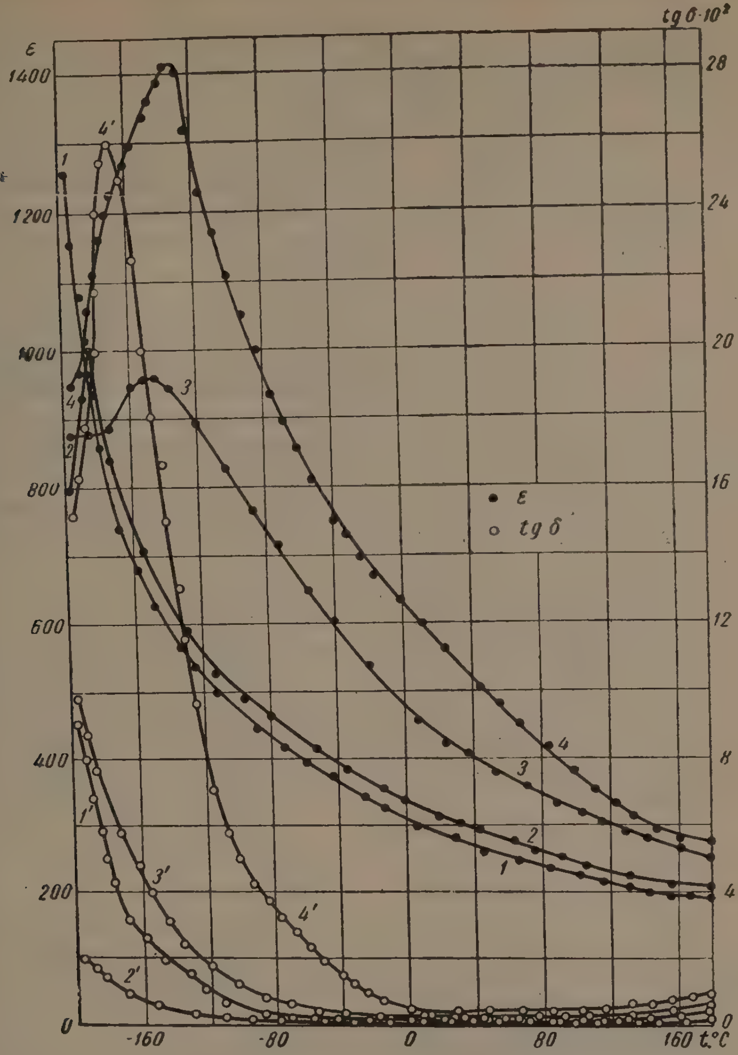


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь системы 97 $SrTiO_3$ + 3MnO (*1*, *1'* и *2*, *2'*) и 97 $SrTiO_3$ + 3($Bi_2O_3 \cdot MnO$) (*3*, *3'* и *4*, *4'*): *1*, *1'* и *3*, *3'* — $\nu = 1{,}5$ MHz; *2*, *2'* и *4*, *4'* — $\nu = 12$ MHz

ке (табл. 2). Из данных табл. 2 видно, что число атомов в элементарной ячейке системы 97 $SrTiO_3$ + 3MnO заметно уменьшилось по сравнению с чистым титанатом стронция, т. е. образовался твердый раствор типа вычитания. Казалось бы, что наиболее вероятным является наличие пустых узлов в кислородной части решетки, так как величины радиусов трехвалентного марганца (0,62Å) и титана (0,64Å) очень близки между собой[4]. Однако замена иона титана ионом марганца должна была привести к увеличению плотности образцов системы 97 $SrTiO_3$ + 3 MnO по сравнению с чистым титанатом стронция, что в действительности не наблюдалось. Поэтому следует предположить наличие вакантных узлов в стронциевой части решетки.

На рис. 2 представлены температурные зависимости ε и tg δ образцов системы $Bi_2O_3 \cdot nMnO$, где, как было указано выше, можно ожидать наличие релаксационной поляризации. В самом деле одновременное присутствие двух- и трехвалентного марганца в системе $Bi_2O_3 \cdot nMnO$ может привести к релаксационной поляризации, обусловленной электронными переходами между двух- и трехвалентным марганцем и двухвалентным марганцем и трехвалентным висмутом.

Как видно из рис. 2, диэлектрическая проницаемость системы $Bi_2O_3 \cdot nMnO$ сильно зависит от температуры, а также наблюдается резкое возрастание ε с увеличением числа молекул MnO. О наличии релаксационной поляризации свидетельствует сильный рост tg δ с понижением температуры. С увеличением числа молекул MnO температура резкого возрастания tg δ повышается. Повышение температуры роста tg δ может быть связано с уменьшением времени релаксации, если предположить, что одновременно существуют электронные переходы $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ и $Mn^{2+} \rightarrow Bi^{3+}$ с различными временами релаксации, то увеличение числа молекул MnO, а также связанное с этим повышение температуры спекания приводит к увеличению числа молекул трехвалентного марганца, что делает переходы $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ более вероятными. Отсюда можно заключить, что время релаксации перехода $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ меньше времени релаксации $Mn^{2+} \rightarrow Bi^{3+}$. Исходя из этих представлений, можно объяснить и рост ε с увеличением концентрации MnO в системе $Bi_2O_3 \cdot nMnO$.

Таблица 2

Состав	Плотность	$n = \frac{\rho a^3}{A_{ср} \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}}$
$SrTiO_3$	4,9	4,66
$97SrTiO_3 + 3MnO$	4,385	4,29

Рентгенографический анализ $Bi_2O_3 \cdot 1\,MnO$ свидетельствует об образовании твердого раствора.

Для проверки влияния синтезированных $Bi_2O_3 \cdot nMnO$ на поляризацию титаната стронция были исследованы образцы различных составов $(100 - n)SrTiO_3 + n(Bi_2O_3 \cdot MnO)$. Величины диэлектрической проницаемости при трех температурах приведены в табл. 3.

На рис. 1 (кривые *3* и *4*) представлена зависимость ε и tg δ от температуры образцов $97SrTiO_3 + 3\,(Bi_2O_3 \cdot MnO)$. Как видно из рисунка, в температурной зависимости максимум диэлектрической проницаемости с повышением частоты смещается в сторону более высоких температур, а абсолютное значение ε заметно возрастает. Сравнение кривых *1*, *2* с кривыми *3* и *4* показывает, что в системах $(100 - n)SrTiO_3 + nMnO$ и $(100 - n) \cdot SrTiO_3 + n\,(Bi_2O_3 \cdot MnO)$ характер релаксационной поляризации различен.

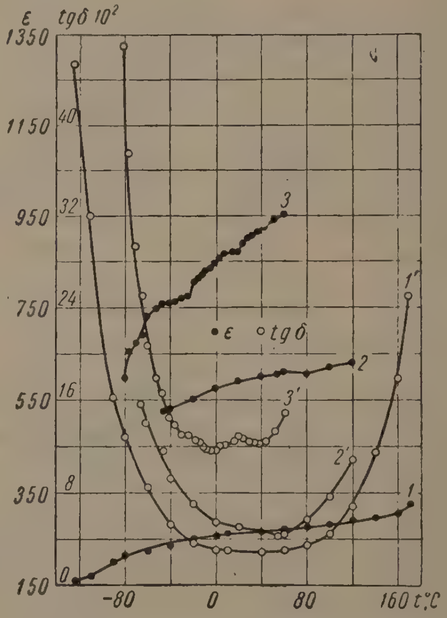


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь системы $Bi_2O_3 - nMnO$: *1* — $Bi_2O_3 \cdot MnO$; *2* — $Bi_2O_3 \cdot 2MnO$; *3* — $Bi_2O_3 \cdot 3MnO$

Таблица 3

Состав	−100°		20°		100°	
	ε	tg δ	ε	tg δ	ε	tg δ
$99SrTiO_3 + 1(Bi_2O_3 \cdot MnO)$	675	$0{,}35 \cdot 10^{-2}$	395	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	250	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$
$97SrTiO_3 + 3(Bi_2O_3 \cdot MnO)$	825	$1{,}75 \cdot 10^{-2}$	445	$0{,}2 \cdot 10^{-2}$	380	$0{,}35 \cdot 10^{-2}$
$95SrTiO_3 + 5(Bi_2O_3 \cdot MnO)$	750	$3 \cdot 10^{-2}$	510	$0{,}3 \cdot 10^{-2}$	390	$0{,}7 \cdot 10^{-2}$
$90SrTiO_3 + 10(Bi_2O_3 \cdot MnO)$	386	$4{,}45 \cdot 10^{-2}$	420	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	375	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$

Если в системе $SrTiO_3 \cdot nMnO$ можно предположить наличие только ионной релаксационной поляризации, то в системе $SrTiO_3 \cdot n(Bi_2O_3 \cdot MnO)$ наряду с ионной релаксационной поляризацией наблюдается поляризация, связанная с электронными переходами, о чем свидетельствует температура ε_{max} в обеих системах, т. е. среднее время релаксации в системе $SrTiO_3 \cdot n(Bi_2O_3 \cdot MnO)$ значительно меньше среднего времени релаксации в системе $SrTiO_3 \cdot nMnO$.

Выводы

1. Введение окислов марганца в $SrTiO_3$ приводит к возникновению ионной релаксационной поляризации.

2. Релаксационная поляризация обнаружена также в системе $Bi_2O_3 \cdot nMnO$, в которой возможна релаксация слабо связанных электронов благодаря одновременному наличию двух- и трехвалентного марганца, т. е. возможны переходы $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$.

3. В системе $SrTiO_3 \cdot n(Bi_2O_3 \cdot MnO)$ возможно одновременное наличие слабо связанных ионов и электронов.

Цитированная литература

1. Сканави Г. И., Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах и керамических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью.— Госэнергоиздат, 1952.
2. Сканави Г. И., Ксендзов Я. М., Тригубенко В. А., Прохватилов В. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 33, 320 (1957).
3. Роде, Кислородные соединения марганца. — Изд. АН СССР, М. — Л., 1952.
4. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела. стр. 66.— ГИТТЛ, 1957.

ДИСКУССИЯ

Ю. Н. Веневцев (по докладу Г. И. Сканави).— Объясняя наличие высокой ε у твердых растворов СВТ, Г. И. Сканави отводит важную роль вакансиям в кристаллической решетке этих растворов. При этом, как мне показалось, докладчик недооценивает того факта, что сама решетка исходного $SrTiO_3$ является рыхлой.

Как известно, заключение о рыхлости решетки $SrTiO_3$ было сделано, исходя из опытных данных, полученных в рентгеновской лаборатории ФХИ им. Л. Я. Карпова, и оно согласуется с выполненной Мегоу оценкой фактора t для этого соединения, который оказался равным 0,97. В решетке $SrTiO_3$ несколько «свободно» катионам стронция и несколько «тесно» катионам титана. Замещение же катионов Sr на одинаковые по размеру катионы Bi приводит только лишь к небольшому дополнительному увеличению рыхлости решетки из-за появления вакантных мест.

Рыхлость решетки $SrTiO_3$, сравнительно малый ее период — все это, если не говорить о других особенностях решеток типа перовскита, благоприятствует тому, что сравнительно небольшие добавки висмута заметно увеличивают диэлектрическую постояннную. При этом, несомненно, играет роль появление дополнительной рыхлости при введении висмута, а также тот факт, что катион висмута имеет бóльший заряд, по-видимому, бóльшую поляризуемость, по сравнению с ионом стронция.

Представляет интерес изучить систему $SrTiO_3$ — «$BiAlO_3$». В этой системе в некотором интервале концентраций со стороны $SrTiO_3$, возможно, будут существовать твердые растворы (Sr, Bi) (Ti, Al)O_3, решетка которых не будет содержать вакантных мест. Вместе с тем у этих твердых растворов, по-видимому, можно ожидать наличия высокой диэлектрической проницаемости.

Далее, если формулу соединений типа перовскита записать через ABO_3, то можно сказать, что релаксаторы СВТ получены в результате замещения в $SrTiO_3$ катионов типа A. Однако целесообразно также попытаться частично заместить в $SrTiO_3$ и катионы типа $B = Ti$, например, на сложные катионы $B' = (Nb, Al)$ с меньшим средним радиусом ($R_{Al} < R_{Ti}$). В этом случае у части катионов B' могут появиться геометрические возможности для смещений. При этом, как мы полагаем, диэлектрическая проницаемость может возрасти.

И. Ц. Ляст (по докладам Г. А. Смоленского и др.; Е. В. Синякова и А. М. Солока). У меня есть несколько замечаний относительно электронно-релаксационного механизма, о котором говорилось в докладах.

В представлении электронно-релаксационного механизма чистого электронного перехода мы должны полагать, что переход происходит между какими-то двумя состояниями. Чтобы этот переход был релаксационным, необходимо, чтобы, кроме этих основных двух состояний, было какое-то третье, промежуточное, возбужденное состояние. Переход носит релаксационный характер в том случае, если он происходит следующим образом: переход из одного из основных состояний в возбужденное и затем обратный переход — из возбужденного в другое основное состояние. Такой переход будет иметь место в том случае, если волновые функции, соответствующие этим двум состояниям, не перекрываются. В то же время возбужденное состояние у них общее.

С другой стороны, необходимо, чтобы волновые функции возбужденных состояний, относящиеся к разным парам основных состояний, не перекрывались: иначе будет происходить переход, соответствующий сквозной проводимости. Необходимо также, чтобы расстояние от возбужденного уровня до зоны проводимости было велико.

Отсутствие сквозной проводимости соответствует, таким образом, выполнению условия: $N_{\text{д}}V \ll 1$, где V — объем, занимаемый волновой функцией возбужденного состояния.

Для получения электронно-релаксационного перехода необходимо выполнение всех этих условий. Мне кажется, что выполнение всех этих требований довольно затруднительно и поэтому электронно-релаксационный переход представляется маловероятным.

Можно предполагать, что основные состояния обладают разной энергией, но в этом случае в выражении для диэлектрической проницаемости должен появиться множитель порядка $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$, где ΔU — расстояние между уровнями основных состояний, а это значит, что если они отличаются друг от друга, то это отличие должно быть невелико по сравнению с kT.

Н. П. Калабухов (по докладу Г. И. Сканави).— Я хочу сделать небольшое замечание относительно зависимости поляризации от температуры. Согласно приведенной докладчиком кривой, при повышении температуры наступает отклонение от линейной зависимости B от $1/T$. Это, по-видимому, происходит в результате того, что при повышенных температурах вакансии вообще выпадают. Если это так, то прямой ход изменения диэлектрической проницаемости с ростом температуры должен отличаться от обратного, так как число квазидиполей не будет восстанавливаться при охлаждении.

Г. И. Сканави.— Многократные измерения как при нагревании, так и при охлаждении, в вакууме и без вакуума показали, что свойства диэлектриков типа СВТ стабильны и обратный температурный ход диэлектрической проницаемости совпадает с прямым. Наша гипотеза состоит в том, что квазидиполи создаются лишь ассоциированными дефектами.

При высоких температурах степень ассоциации уменьшается, что и вызывает отклонение от прямой зависимости B от $1/T$.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. П. БОГОРОДИЦКИЙ, Б. А. КУЛИК и И. Д. ФРИДБЕРГ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В СВЯЗИ С ИХ СТРУКТУРОЙ

Изучение физических процессов в диэлектриках приобретает все большее и большее значение. Выявляются новые свойства диэлектриков и тем самым открываются чрезвычайно широкие перспективы их применения. Изучение физики явлений позволяет устанавливать соответственные закономерности и правильно руководить технологическим процессом при производстве изделий из диэлектриков.

Поляризация диэлектрика, о характере которой судят по диэлектрической проницаемости и углу диэлектрических потерь, является важнейшим фактором, определяющим техническое применение данного материала. Природа поляризации определяет величину диэлектрических потерь, которые неразрывно связаны с особенностями вещества. В этом смысле диэлектрические потери, возникающие в материале за счет макроскопической неоднородной структуры, занимают особое место. Электропроводность в ионных кристаллах также находится в тесной связи с тепловой поляризацией.

В зависимости от физико-химической природы в ионных кристаллах превалирует электронная или ионная поляризация и соответственно проявляются электронно-релаксационные или ионно-релаксационные диэлектрические потери, если частота поля не слишком велика. Ниже будут рассматриваться лишь ионно-релаксационные диэлектрические потери.

Известно, что такие потери в сильнейшей степени зависят от структуры диэлектрика. Они наблюдаются в рыхлых кристаллических решетках, таких как берилл и кордиерит. Рядом работ показано, что значительные потери обнаруживаются в твердых растворах второго рода, типа замещения с вычитанием или добавлением, например, в системах $SrTiO_3$ — $Bi_2Ti_3O_9$ [1], ZrO_2 — MgO [2, 3]. Брекенриджем [4], однако, было показано, что в чистых щелочно-галоидных кристаллах с плотной упаковкой также возможны ионно-релаксационные диэлектрические потери. Как известно, в чистых щелочно-галоидных кристаллах имеют место тепловые дефекты по Шоттки, т. е. вакантные узлы обоих знаков в одинаковом количестве, причем возможно образование дипольных комплексов — вакантных узлов разной полярности.

Мацонашвили [5] также установил наличие релаксационных максимумов $\operatorname{tg} \delta$ в щелочно-галоидных кристаллах.

Хэвен [6] наблюдал резкие возрастания потерь в каменной соли при введении примесей CaO, MnO и других, вызывающих образование катионных вакансий.

Экспериментальные результаты Хэвена теоретически объяснил Лидиард [7].

Водопьянов и Галибина [8] сопоставили значения диэлектрических потерь, электропроводности и диэлектрической проницаемости щелочно-галоидных кристаллов с энергией решетки.

Нами была поставлена задача подвергнуть изучению диэлектрические потери еще большего числа кристаллов, чем это было сделано до сих пор.

Исследовались почти все галоиды лития, натрия, калия и цезия. Часть солей исследовалась в виде монокристаллов, другие изучались в виде поликристаллических образований, полученных из расплава химически чистых солей. Кроме того, широко исследовались изовалентные смеси

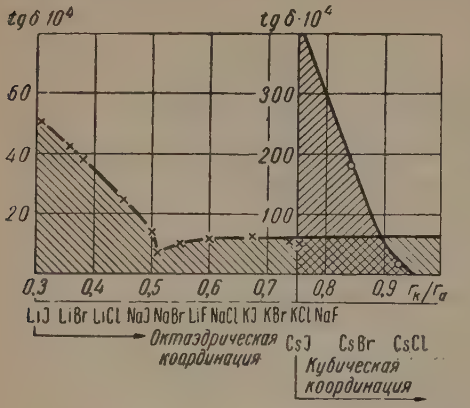


Рис. 1

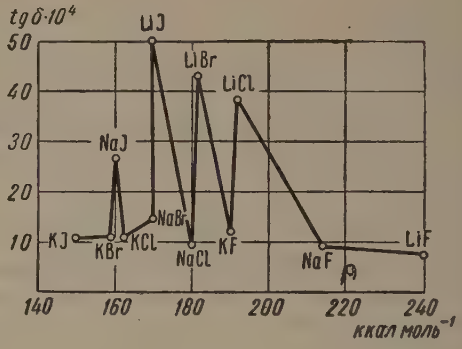


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость tg δ для различных щелочно-галоидных кристаллов от соотношения радиусов катиона и аниона при 200°.

Рис. 2. Зависимость tg δ от энергии решетки при 220°

щелочно-галоидных кристаллов с разными ионными радиусами. Электродами служили платина или серебро. Измерения производились на звуковых и радиочастотах при температуре 200÷300°.

На рис. 1 приведена зависимость tg δ ряда щелочно-галоидных солей с октаэдрической и кубической координацией от соотношения радиусов катиона и аниона. Из данных рис. 1 видно, что при отношениях r_k/r_a, близких к критическим, tg δ соли резко возрастает. Напомним, что для координационного числа 6 нижний предел устойчивости равен 0,41, а для координационного числа 8—0,73. Следует полагать, что возрастание диэлектрических потерь в соединениях такого типа обусловливается увеличением числа тепловых дефектов. Данные рис. 2, где сопоставлены измеренные значения tg δ большого числа щелочно-галоидных кристаллов с энергией их решетки, показывают, что прямой зависимости между этими характеристиками установить не удается.

Рассматривая связь между tg δ и структурой двойных систем KCl — NaCl, NaCl — CsCl и др., компоненты которых отличаются по величине ионных радиусов, являющихся согласно рентгеновскому анализу механической смесью или дающих твердый раствор изовалентного замещения, нами было замечено, что в ряде случаев наблюдается заметный максимум tg δ в его концентрационной зависимости (рис. 3 и 4).

По данным исследований некоторых авторов [9], проводившихся с применением люминесцентного и радиографического анализов, следует, что даже при низкой температуре можно фиксировать наличие твердого раствора компонентов с резко различными ионными радиусами, если содержание примеси мало.

Среди систем, которые, по данным физико-химического анализа, обладают неограниченной растворимостью, нами было проведено исследование концентрационной зависимости tg δ твердого раствора KCl — KBr. Было установлено, что tg δ в этом случае принимает промежуточные значения между величинами tg δ чистых KCl и KBr (рис. 5).

Закономерности твердого раствора в системе KCl — KBr, где радиусы анионов близки, следует противопоставить данным системы NaCl — KCl, в которой размеры катионов довольно сильно отличаются. Так как смесь

NaCl — KCl вполне изоморфна при высоких и неизоморфна при низких температурах, мы можем полагать наличие твердого раствора сразу после приготовления и резкого охлаждения системы.

Изучение tg δ системы NaCl — KCl показало, что при охлаждении «с закалкой» диэлектрические потери малы и занимают промежуточное значение между величинами, характерными для чистых NaCl и KCl. Со временем tg δ начинает расти (рис. 6), пока не достигнет максимальной величины, потому постепенно уменьшается. Если расплав NaCl — KCl охлаждать очень медленно, то tg δ системы мал и уже не изменяется со временем. Таким образом, в зависимости от того, когда производятся измерения tg δ таких веществ, концентрационная зависимость будет иметь различный характер (рис. 7).

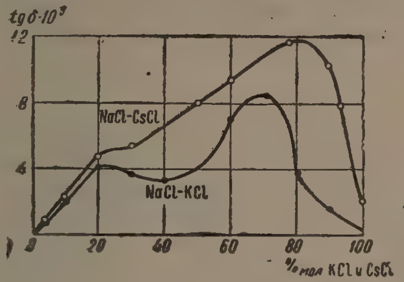


Рис. 3

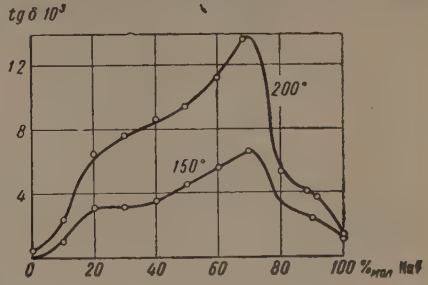


Рис. 4

Рис. 3. Концентрация зависимости tg δ для систем NaCl — KCl и NaCl — CsCl при 200°

Рис. 4. Концентрационная зависимость tg δ для системы NaCl — NaF

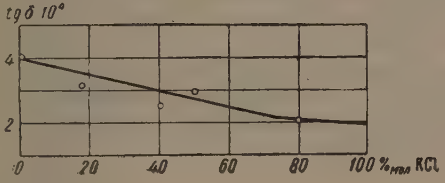


Рис. 5

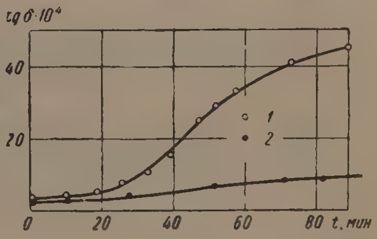


Рис. 6

Рис. 5. Концентрационная зависимость tg δ для системы KBr — KCl при 200°

Рис. 6. Временная зависимость tg δ при 200°: *1* — 35NaCl — 65KCl; *2* — 15NaCl — 85KCl

При распаде твердого раствора растет число нарушений в решетке и tg δ увеличивается. После окончания распада tg δ уменьшается. Наконец, в случае медленного охлаждения процессы распада входят в технологический цикл приготовления образца, и измерениям подвергается уже готовая механическая смесь. Увеличение диэлектрических потерь в большой мере обусловливается увеличением проводимости (в среднем на порядок).

Можно предполагать, что при распаде твердого раствора растет число дефектов Шоттки, которые появляются при образовании кристалликов компонентов.

На всех вышеуказанных графиках приводятся данные измерений при одной частоте (1 MHz) и температуре (200°). Из-за наличия максимумов такие данные нельзя считать достаточными. В связи с этим были проведены измерения диэлектрических потерь в широком интервале частот.

У исследованных нами щелочно-галоидных кристаллов с примесями менее 0,01% обнаруживается большой максимум релаксационных потерь (рис. 8). Для разных солей он располагается в области высоких температур и низких частот и дает энергию активации от 0,65 до 1,5 eV. Наблюдаемые потери связаны с наличием примесей, о чем свидетельствует постепенное уменьшение величины максимума tg δ при очистке солей перекристаллизацией. При этом изменяется энергия активации.

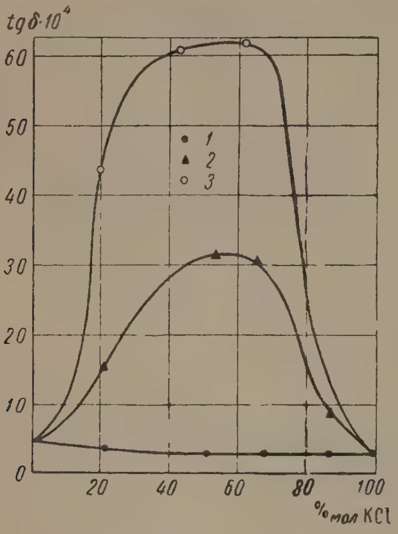


Рис. 7

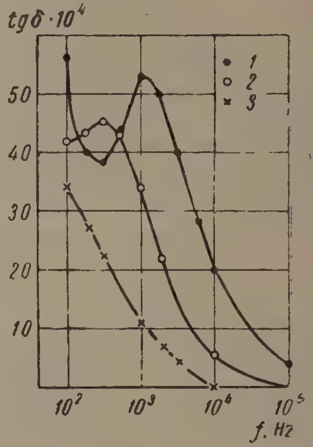


Рис. 8

Рис. 7. Концентрационная зависимость tg δ для системы NaCl—KCl при 200°: *1* — сразу после приготовления; *2* — через 1 час; *3* — через 15 час.

Рис. 8. Частотная зависимость tg δ для KBr при 300°: *1* — монокристалл, выращенный из соли ×4; *2* — монокристалл двойной перекристаллизации из соли ×4; *3* — монокристалл тройной перекристаллизации

Температура 200° и частота 1 MHz — область, где tg δ для всех исследованных нами солей еще далеко не достигает максимума.

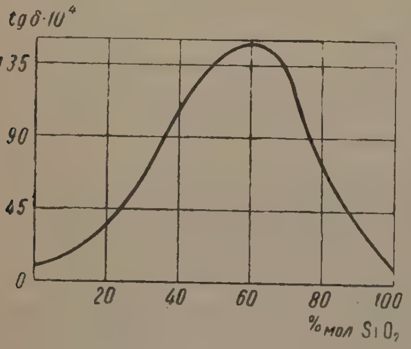


Рис. 9. Концентрационная зависимость tg δ для системы TiO_2— SiO_2 при 100°

Есть основание предполагать, что среди металлических окислов аналогичный механизм потерь имеет место в системе SiO_2 — TiO_2. Имеющиеся физико-химические исследования системы SiO_2 — TiO_2 не позволяют полностью судить об области существования твердого раствора этих окислов. Между тем, как видно из рис. 9, в концентрационной зависимости tg δ отмечается максимум.

Резюмируя, можно отметить, что диэлектрические потери, обусловленные релаксацией ионов, оказываются особенно заметными в следующих случаях:

а) при наличии рыхлых кристаллических решеток; сюда относятся, в частности, структуры кольчатого и каркасного типа — берилла, кордиерита, ортоклаза;

б) в твердых растворах типа вычитания, а в некоторых случаях — типа замещения с добавлением;

в) в твердых растворах замещения в состоянии их распада.

С точки зрения использования ионных кристаллов в электротехнике, в частности в радиотехнике, необходимо знать в каждом отдельном случае и структуру чистого вещества, и тип твердого раствора.

В связи с наблюдаемой в ряде случаев нестабильностью свойств некоторых технических диэлектриков, например керамики на основе силикатов магния, необходимо особо подчеркнуть значение, которое следует придавать неравновесному состоянию систем металлических окислов.

Цитированная литература

1. Сканави Г. И., Ксендзов Я. М., Тригубенко В. А., Прохватилов В. В., Ж. эксперим. и теор. физ., **33**, 320 (1957).
2. Богородицкий Н. П., Диэлектрические потери в радиокерамике. Доклады научно-технического совещания по радиокерамике.— Ленинград, 1955.
3. Августинник А. И., Анцелевич Н. С., Ж. физ. химии, **27**, 973 (1953).
4. Breckenridge R. G., J. Chem. Phys., **16**, 959 (1948).
5. Мацонашвили Б. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 296 (1958).
6. Haven Y., J. Chem. Phys., **21**, 171 (1953).
7. Lidiard A. B., Philos. Mag., **46**, 815 и 1218 (1955).
8. Водопьянов К. А., Галибина Г. И., Изв. Томского политехн. ин-та, **91**, 269 (1956).
9. Devries R. C., Roy R., Osborn E., Trans. Brit. Ceram Soc., **53**, 525 (1954).
10. Оделевский В. И., Веребейчик Н. М., Изв. Томского политехн. ин-та, **91**, 247 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

К. А. ВОДОПЬЯНОВ и Г. И. ГАЛИБИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ НА ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЕ

Рассматриваются экспериментальные данные, касающиеся частотной и температурно-частотной зависимостей угла диэлектрических потерь в ионных кристаллах разного химического состава, с целью выяснения механизма диэлектрических потерь в твердых диэлектриках.

1. Связь между углом диэлектрических потерь щелочно-галоидных кристаллов с их физико-химическими свойствами

До последнего времени не было надежных значений угла потерь в щелочно-галоидных кристаллах, главным образом, из-за отсутствия совершенных методов измерения малых углов диэлектрических потерь. Между тем установление связи между углом потерь и физико-химическими свойствами щелочно-галоидных кристаллов имеет важное значение для обоснования механизма диэлектрических потерь не только в ионных кристаллах, но и в большой группе твердых неорганических диэлектриков, имеющих техническое значение. Такая связь была найдена нами [1] для некоторых ионных кристаллов в области высокой частоты благодаря использованию более точной методики измерения малого угла диэлектрических потерь [2]. Было установлено, что абсолютное значение $\operatorname{tg} \delta$ щелочно-галоидного кристалла определяется его физико-химическими свойствами; оказалось, что чем меньше энергия кристаллической решетки, температура плавления, теплота образования и чем больше постоянная кристаллической решетки, тем больше угол диэлектрических потерь.

Температурный и частотный ход $\operatorname{tg} \delta$ исследуемых щелочно-галоидных кристаллов в широком интервале их изменений подтвердил вышеуказанную связь. Хорошее совпадение прямого и обратного хода температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ в этих кристаллах показывает, что при высоких частотах в атмосферных условиях малая влажность образцов не играет существенной роли. Поэтому измерения можно проводить и не в вакууме. При использовании вакуумного приспособления снижаются добротность измерительного контура и чувствительность установки для измерения $\operatorname{tg} \delta$. По этой причине в исследованиях [3] $\operatorname{tg} \delta$ у щелочно-галоидных кристаллов был значительно завышен и связь $\operatorname{tg} \delta$ кристаллов с их физико-химическими характеристиками не была установлена.

Таким образом, диэлектрические потери в ионных кристаллах в области высоких частот обусловлены главным образом слабо связанными ионами, имеющими сравнительно небольшую энергию активации.

2. Влияние термической обработки на диэлектрические потери в щелочно-галоидных кристаллах

Термическая обработка и деформация кристалла искажают кристаллическую решетку и ослабляют связи, при этом увеличивается вероятность срыва ионов тепловым движением. В деформированной кристаллической решетке создаются благоприятные условия для движения слабо связанных ионов в ограниченных объемах, что приводит к возникновению релаксационных диэлектрических потерь.

Сикорский [4] показал, что отжиг кристалла при различных температурах по-разному влияет на величину угла потерь. Им была найдена связь между tg δ и внутренними напряжениями в кристалле. В деформированных кристаллах tg δ был выше, чем в недеформированных.

Кривов [5] исследовал влияние механических дефектов на диэлектрические свойства кристалла каменной соли при высокой частоте. Механические дефекты, получаемые в результате прогрева, изменяют некоторые свойства кристалла. Длительный отжиг кристалла NaCl при температуре 600° уничтожает внутренние напряжения в кристалле, а прогрев кристалла при температурах выше 600° приводит к равномерному распределению примесей по кристаллу. Это приводит к увеличению концентрации примесей в единице объема, что равносильно увеличению количества дефектов.

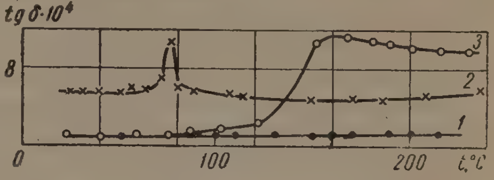


Рис. 1. Температурная зависимость tg δ каменной соли (*1* — неотожженной, *2* — отожженной, *3* — прессованной) при частоте 10^7 Hz [5]

Гохбергом [6] было обнаружено значительное увеличение электропроводности NaCl после прогревания ее до 700°. Он связывает такое увеличение с равномерным распределением примесей по всему кристаллу. Вендерович и Лапкин [7], исследуя распределение потенциала в прогретых и непрогретых образцах NaCl, показали отсутствие поляризации у прогретых при высокой температуре кристаллов NaCl, что также свидетельствует о равномерном распределении примесей.

Исследуя влияние деформации на процессы диффузии натрия в NaCl, Попов [8] установил, что энергия активации понижается с увеличением деформирующего напряжения.

На рис. 1 представлена зависимость tg δ от температуры при частоте 10^7 Hz для кристаллов NaCl, неотожженных, отожженных при температуре 700° в течение 10 час и прессованных. В неотожженном кристалле tg δ мал и при высокой частоте дает слабую зависимость от температуры. В отожженном кристалле получается повышенное значение tg δ, и при температуре 75° появляется максимум. Прессованный образец NaCl при пониженных температурах имеет tg δ, сравнимый с tg δ в неотожженном кристалле. Но в интервале температур 80÷240° имеется максимум. Интересно, что у отожженного образца максимум tg δ резко выражен в узком интервале температур, у прессованного же образца максимум размазан в широком интервале температур. По данным М. А. Кривова, для отожженного кристалла NaCl в области высоких частот получаются температурные максимумы tg δ, которые смещаются в сторону высоких температур с увеличением частоты. Это обусловлено ионной поляризацией слабо связанных ионов.

Таким образом, при исследовании температурной зависимости tg δ в кристаллах NaCl, отожженных и прессованных, мы имеем закономерности, подтверждающие релаксационный характер диэлектрических потерь. На существование температурных максимумов в отожженных щелочно-галоидных кристаллах указывают Брекенридж [9] и Мацонашвили [3]. Последний в диапазоне $10^3 \div 7{,}5 \cdot 10^5$ Hz обнаружил температурные максимумы tg δ также и у некоторых неотожженных кристаллов.

Нами [1] было показано отсутствие максимумов tg δ в неотожженных кристаллах в температурных и частотных зависимостях. Это свидетельствует о том, что в рассмотренном диапазоне частот ($10^6 \div 10^8$ Hz) и температур (20÷200°) условие максимума $\omega\tau = 1$ не выполняется. При повышенных температурах, возможно, небольшой максимум tg δ скрадывается диэлектрическими потерями проводимости, так как их удельный вес с увеличением температуры возрастает.

На изменение хода температурной зависимости tg δ у твердых диэлектриков могут оказывать существенное влияние вторичные эффекты, которые больше всего проявляются при низких частотах. Это — главным образом несовершенство контакта между диэлектриком и электродом, а также проникновение в диэлектрик металлических ионов при нанесении электродов на образцы методом вжигания.

У кристаллического кварца Накамура [10] обнаружил температурный максимум tg δ, который автор объясняет недоброкачественным контактом. Ворожцов [11] показал, что в области высоких частот у кварца температурный максимум не проявляется, причем в его опытах роль контакта исключалась.

3. Влияние примеси на диэлектрические потери в кристаллах

Нами рассматривалось влияние неизоморфных примесей на диэлектрические потери щелочно-галоидных кристаллов в области высоких частот. Были исследованы кристаллы NaCl и KCl с примесями $CaCl_2$, $BaCl_2$ и $MgCl_2$. Кроме химического, был проведен спектральный анализ кристаллов как содержащих примеси, так и без них. В результате спектрального анализа были обнаружены следы примеси меди в кристаллах NaCl и кальция в кристаллах KCl. В кристаллах с примесями, кроме тех примесей, которые были специально введены в расплав, были обнаружены лишь те же примеси, которые найдены в соответствующих им «чистых» кристаллах.

С целью выяснения влияния примесей на структуру исследуемых кристаллов были проведены их рентгенографические и оптические исследования. Рентгенографически определяли постоянную кристаллической решетки исследуемых кристаллов и не обнаружили изменения параметра кристаллической решетки кристаллов с примесями по сравнению с параметрами решеток кристаллов, не содержащих примесей. Значения постоянных кристаллических решеток кристаллов, содержащих наибольшее количество примесей, отличались от постоянных кристаллических решеток без примесей не больше чем на 0,002 Å, что лежит в пределах погрешности используемого метода. Эти результаты находятся в соответствии с данными Гловера [12], проводившего измерения параметров кристаллической решетки кристаллов KCl, как содержащих примеси, так и без примесей, в интервале температур 20÷600°. Исследуя кристаллы NaCl с наибольшей концентрацией примеси $CaCl_2$ методом Лауэ, мы получили типичную для монокристалла NaCl лауэграмму.

В литературе нет данных о структуре кристаллов KCl с примесью $CaCl_2$, $BaCl_2$ и $MgCl_2$ в области малых концентраций этих примесей. Проведенные нами рентгеновские исследования не обнаружили присутствия примесей в рассматриваемых кристаллах. Поэтому были проведены дополнительные исследования кристаллов с примесями иммерсионным методом. В результате этих исследований в кристаллах KCl, содержащих примесь $CaCl_2$, было обнаружено существование двух фаз, коэффициент преломления одной из которых равен коэффициенту преломления KCl; коэффициент преломления второй фазы отличается от коэффициента преломления KCl и $CaCl_2$. Подобные результаты получены и при исследовании сплавов KCl-$MgCl_2$.

Учитывая эти результаты и данные других авторов [13], проводивших исследования структуры KCl-$CaCl_2$ и KCl-$MgCl_2$ в областях, более богатых $CaCl_2$ и $MgCl_2$, мы можем предполагать, что исследованные нами кристаллы KCl с примесью $CaCl_2$ и $MgCl_2$ представляют собой монокристаллы KCl (об этом говорят рентгенограммы всех кристаллов KCl с соответствующими примесями), в которые в виде примеси входит вторая фаза, отличная от фаз вводимых примесей. Образование твердых растворов, которые могли бы быть этой второй фазой, отвергается литературными данными и является маловероятным вследствие большого различия ионных радиусов калия, кальция и магния. Частотные зависимости tg δ в кристаллах с примесями приведены на рис. 2, 3 и 4. Как видно из рисунков, при уменьшении частоты наблюдается увеличение tg δ во всех кристаллах. Это увеличение тем значительнее, чем больше концентрация примеси. Следовательно, примеси больше влияют на величину tg δ в области низких частот. Во всем исследуемом интервале частот наиболее сильное изменение tg δ наблюдается при введении примесей $CaCl_2$ в KCl. При введении в KCl примесей $BaCl_2$ и $MgCl_2$ наблюдается заметное возрастание tg δ лишь при концентрациях примесей порядка нескольких десятых молекулярного процента. Примеси $BaCl_2$ и $MgCl_2$ в количествах примерно одной десятой молекулярного процента при комнатной температуре практически не изменяют tg δ во всем измеренном диапазоне частот.

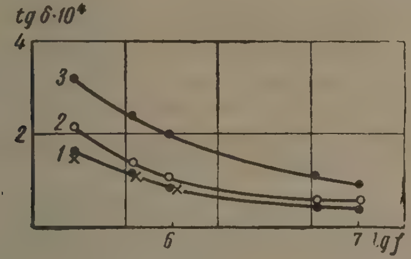


Рис. 2

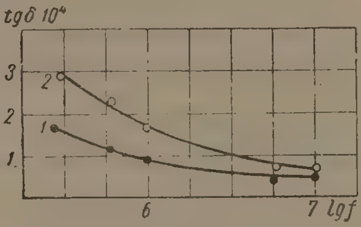


Рис. 3

Рис. 2. Частотная зависимость tg δ: *1* — 100% KCl (точки) и KCl + 0,03% $MgCl_2$(крестики); *2* — KCl + 0,13% $MgCl_2$; *3* — KCl + 0,55% $HgCl_2$

Рис. 3. Частотная зависимость tg δ: *1* — 100% KCl и KCl + 0,13% $BaCl_2$; *2* — KCl + 0,4% $BaCl_2$

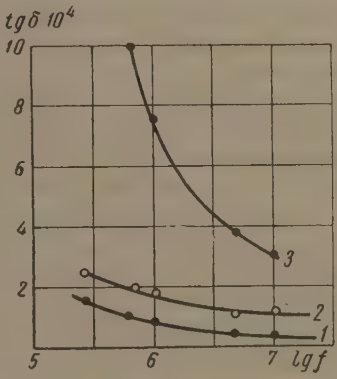


Рис. 4. Частотная зависимость tg δ: *1* — 100% KCl; *2* — KCl + 0,11% $CaCl_2$; *3* — KCl + 0,4 % $CaCl_2$

Нами было показано [1], что при повышении температуры становится заметным влияние малых примесей на величину tg δ. Если сотые и тысячные доли молекулярного процента примеси не изменяют tg δ в кристаллах при комнатных температурах, то они изменяют температурные зависимости tg δ в этих кристаллах. В кристаллах с примесями tg δ при повышении температуры начинает возрастать раньше и более резко (см. [1], рис. 8 и 9).

Для выяснения роли проводимости в процессе диэлектрических потерь в кристаллах с примесями была измерена проводимость некоторых кристаллов с примесями; значения tg δ, непосредственно измеренные на частоте 10^6 Hz и вычисленные по измерению проводимости этих же кристаллов, приводятся в таблице (см. стр. 146).

Как видно из рассмотрения таблицы, tg δ в исследованных кристаллах лишь при температурах 180—200° становится равным по порядку величины tg δ, рассчитанному по проводимости. Все зависимости tg δ в исследованных кристаллах с примесями аналогичны подобным зависимостям tg δ в простых кристаллах и отличаются лишь более резким возрастанием tg δ при уменьшении частоты и более ранним значительным ростом tg δ при увеличении температуры. Отсюда можно сделать вывод, что механизм

T, °C	$KCl + 0{,}12\%\ BaCl_2$		T, °C	$KCl + 0{,}003\%\ CaCl_2$	
	$\mathrm{tg}\,\delta_{\text{эксп}}$	$\mathrm{tg}\,\delta_{\text{теор}}$		$\mathrm{tg}\,\delta_{\text{эксп}}$	$\mathrm{tg}\,\delta_{\text{теор}}$
56	$0{,}80 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$	100	$0{,}84 \cdot 10^{-4}$	$6{,}4 \cdot 10^{-7}$
124	$0{,}80 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-7}$	130	$1{,}20 \cdot 10^{-4}$	$9{,}3 \cdot 10^{-6}$
170	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	180	$4{,}40 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
200	$5{,}80 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	200	$10 \cdot 10^{-4}$	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$
210	$9{,}0 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$			
240	$21{,}0 \cdot 10^{-4}$	$11{,}0 \cdot 10^{-4}$			

потерь в простых кристаллах, в которые специально не вводилась примесь и в кристаллах с примесью одинаков.

Увеличение tg δ в кристаллах при введении в них примесей объясняется тем, что примесь искажает кристаллическую решетку, облегчая диссоциацию ионов, увеличивая число свободных и слабо связанных ионов. Этим объясняется и более резкое возрастание tg δ в кристаллах с примесями по сравнению с кристаллами, в которые примесь специально не вводили. Если учесть работы по влиянию примесей на электропроводность кристаллов [14, 15], то это понятно. Энергия освобождения иона в кристаллической решетке при наличии в ней примесей уменьшается.

Френкель [16] указывает, что чем больше отличаются ионы примеси и ионы основного вещества, тем сильнее уменьшается энергия разрыхления кристалла. Из рассмотренных кристаллов KCl и NaCl с примесью $CaCl_2$ наибольшее изменение tg δ под влиянием введения примеси наблюдается для кристаллов KCl. Вероятно, примесь $CaCl_2$ больше разрушает решетку KCl, чем NaCl. Это находится в соответствии с положением Френкеля о влиянии величины иона примеси на уменьшение энергии разрыхления решетки кристалла. Структурные исследования также подтверждают предположение о большем разрушении примесью $CaCl_2$ решетки KCl, чем NaCl. Как отмечается в литературе [13], KCl с примесью $CaCl_2$ не дает твердых растворов. NaCl при малых концентрациях $CaCl_2$ образует с этой примесью твердые растворы, а образующаяся при больших концентрациях $CaCl_2$ и NaCl вторая фаза имеет много общего со структурой NaCl, а поэтому меньше ее искажает.

Большее изменение величины tg δ при введении в KCl примеси $CaCl_2$ по сравнению с примесью $BaCl_2$ также можно объяснить бо́льшим уменьшением энергии разрыхления KCl примесными ионами кальция, чем ионами бария. Ионные радиусы бария и калия близки, что способствует образованию в некоторой области концентраций $BaCl_2$ твердых растворов KCl — $BaCl_2$ с избытком компонента KCl; поэтому искажение решетки KCl примесью $BaCl_2$ будет меньше, чем примесью $CaCl_2$.

Малое влияние на изменение tg δ оказывает примесь $MgCl_2$, введенная в KCl. Ионный радиус магния значительно отличается от радиуса калия, что должно было бы способствовать значительному изменению энергии разрыхления решетки KCl в соответствии с положением Френкеля. Но этого не наблюдается. Возможно, малое влияние примеси $MgCl_2$ на изменение tg δ в KCl связано с тем, что радиус ионов магния невелик, и ионы магния распределяются в решетке KCl, не вызывая больших искажений в ней.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Температурные и частотные зависимости tg δ в кристаллах, содержащих примеси, подобны аналогичным зависимостям tg δ в простых кристаллах, что позволяет предполагать одинаковый механизм диэлектрических потерь в простых кристаллах и кристаллах, содержащих примеси.
2. Увеличение tg δ в кристаллах с примесями связано с разрыхлением

примесью кристаллической решетки, снижением энергии активации и диссоциации ионов кристаллической решетки, что способствует увеличению числа свободных и слабо связанных ионов.

4. Диэлектрические потери в смешанных кристаллах

На основании исследований диэлектрических потерь в простых кристаллах и в твердых растворах щелочно-галоидных кристаллов на высокой частоте [1] было установлено, что в простых кристаллах $\operatorname{tg}\delta$ увеличивается при увеличении расстояния между ионами в кристаллической решетке, при уменьшении энергии решетки, температуры плавления и т. д.; при переходе к твердым растворам наблюдается изменение этих закономерностей.

В твердых растворах наблюдаются повышенные по сравнению с простыми монокристаллами потери энергии. Для температурных и частотных зависимостей $\operatorname{tg}\delta$ в твердых растворах характерно более значительное возрастание $\operatorname{tg}\delta$ с уменьшением частоты и увеличением температуры, чем в простых кристаллах.

Для некоторых образцов твердых растворов и простых монокристаллов исходных компонентов был произведен спектральный анализ. Было обнаружено в кристаллах твердых растворов существование только тех примесей, которые обнаружены и у простых кристаллов исходных компонентов. Поэтому отклонения температурных и частотных зависимостей $\operatorname{tg}\delta$ в твердых растворах по сравнению с аналогичными зависимостями простых кристаллов нельзя объяснить влиянием каких-либо посторонних примесей или загрязнений. Против такого объяснения говорит и тот факт, что изменения $\operatorname{tg}\delta$ в зависимости от состава твердого раствора и отклонения частотных и температурных зависимостей от зависимостей простых кристаллов подчиняются определенным закономерностям: чем больше концентрация второго компонента в составе твердого раствора, тем больше отличается $\operatorname{tg}\delta$ в нем по абсолютному значению от $\operatorname{tg}\delta$ в кристаллах исходных компонентов и значительнее отличаются температурные и частотные зависимости от подобных зависимостей простых кристаллов. Все это говорит о том, что различные изменения $\operatorname{tg}\delta$ в твердых растворах и в простых кристаллах и значительно отличающиеся величины $\operatorname{tg}\delta$ в них надо связывать с особенностями структуры твердых растворов.

Как известно, кристаллическая решетка твердых растворов является более рыхлой, чем решетка простых монокристаллов; она отличается от кристаллической решетки простых монокристаллов наличием систематических искажений — микродеформаций. Микродеформации возникают в кристаллической решетке твердых растворов в области узла, занятого ионом второго компонента с радиусом, отличным от радиуса основного иона, и число таких микродеформаций растет по мере увеличения в твердом растворе концентрации второго компонента [17, 18].

Искажения кристаллической решетки облегчают вырывание ионов из положений равновесия вследствие уменьшения энергии разрыхления кристаллической решетки [16]. Это вызывает увеличение числа ионов, принимающих участие в проводимости, и увеличение числа слабо связанных ионов, движение которых происходит в ограниченных объемах кристалла. Поэтому в твердых растворах наблюдаются повышенные потери энергии. Число искажений в кристаллической решетке твердых растворов растет с увеличением концентрации второго компонента. Это сопровождается увеличением числа слабо связанных и свободных ионов, что и обусловливает все закономерности в отклонениях зависимостей $\operatorname{tg}\delta$ в твердых растворах от аналогичных зависимостей простых кристаллов.

Зависимость $\operatorname{tg}\delta$ твердых растворов от их состава в соответствии с особенностями строения твердых растворов можно объяснить следующим образом: по мере увеличения концентрации второго компонента увеличивается число микродеформаций кристаллической решетки и увеличивается число слабо связанных ионов, перемещение которых под действием электрического поля обусловливает релаксационные потери. Кроме того, увеличивается число ионов, принимающих участие в проводимости, обусловливающих омические потери. Поэтому и наблюдаем увеличение tg δ при увеличении концентрации второго компонента. Проводимость твердых растворов увеличена, так как энергия разрыхления кристаллической решетки с посторонними примесями меньше, чем у кристаллической решетки без примесей. Увеличением потерь проводимости при уменьшении частоты объясняется увеличение максимума с уменьшением частоты на кривой зависимости tg δ от процентного содержания второго компонента (см. [1], рис. 4). С повышенными потерями проводимости в твердых растворах связано и более раннее возрастание tg δ в твердых растворах в зависимости от температуры. Чем больше концентрация второго компонента, тем больше искажена кристаллическая решетка, тем больше потери проводимости, больше их доля в общих потерях энергии в кристалле, тем при более низкой температуре потери проводимости становятся преобладающими, и обнаруживается характерная для омических потерь резкая зависимость tg δ от температуры.

Интересно отметить, что аналогичные закономерности изменения tg δ в зависимости от состава и температуры наблюдаются и для твердых растворов материалов керамического типа [19, 20]. Постоянная кристаллической решетки твердых растворов в зависимости от их состава изменяется примерно линейно. Так же изменяется и энергия кристаллической решетки, а температура плавления твердых растворов в зависимости от состава меняется по кривой с минимумом. Для монокристаллов щелочно-галоидных солей наблюдается параллельное изменение температуры плавления и энергии кристаллической решетки. Твердость по Бринелю, давление истечения и микротвердость увеличиваются по мере уменьшения расстояния между ионами кристаллической решетки [21]. Для твердых растворов нет аналогии в изменении механических характеристик и их постоянной кристаллической решетки: постоянная кристаллической решетки меняется в зависимости от состава примерно линейно, а механические характеристики — по кривой с максимумом [22, 23].

Следовательно, закономерности изменения физико-химических характеристик твердых растворов отличаются от закономерностей изменения этих характеристик простых монокристаллов. В твердых растворах tg δ меняется в зависимости от состава по кривой с максимумом. Следовательно, изменение tg δ в твердых растворах идет параллельно изменению их механических характеристик и противоположно изменению их температуры плавления. Точно так же изменяется tg δ и в простых монокристаллах. Но в случае твердых растворов нет той связи в изменении tg δ и постоянной кристаллической решетки, которая наблюдается для простых монокристаллов [1].

На основании исследования диэлектрических потерь в твердых растворах щелочно-галоидных кристаллов можно сделать следующие выводы.

1. Механизм диэлектрических потерь в кристаллах твердых растворов аналогичен механизму потерь в простых кристаллах: потери складываются из омических и релаксационных, связанных с перемещением под действием электрического поля свободных и слабо связанных ионов на большие расстояния и в ограниченных объемах.

2. Диэлектрические потери в кристаллах твердых растворов увеличены по сравнению с потерями в простых кристаллах, что связано с особенностями структуры твердых растворов с искажениями их кристаллической решетки.

3. Закономерности изменения физико-химических характеристик твердых растворов отличаются от закономерностей изменения этих характе-

ристик простых монокристаллов, что также обусловлено особенностями структуры твердых растворов.

В работе по выяснению влияния примесей на tg δ и структуру кристаллов принимала участие Г. Ф. Ярушевская.

Цитированная литература

1. Водопьянов К. А., Галибина Г. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 288 (1958).
2. Водопьянов К. А., Ивлев В. Ф., Ж. техн. физ., 8, 1521 (1938).
3. Мацонашвили Б. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 298 (1958).
4. Сикорский Ю. А., Докл. АН СССР, 54, 317 (1946).
5. Кривов М. А., Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, вып. 35, 3 (1956).
6. Гохберг Б. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 1, 145 (1931).
7. Вендерович А., Лапкин Б., Ж. эксперим. и теор. физ., 9, 46 (1939).
8. Попов Д. Н., Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, вып. 28, 379 (1949).
9. Breckenridge R. G., J. Chem. Phys., 16, 959 (1948).
10. Nakamura K., Sci. Rep. Tohoku, 25, 590 (1936).
11. Ворожцов Б. И., Изв. Томского политехн. ин-та, 91, 363 (1956).
12. Алексеевский Е. В., Количеств. химич. анализ, 138, 222 (1954).
13. Громаков С. Д., Громакова Л. М., Ж. физ. химии, 29, 36 (1955).
14. Lehfeldt W., Z. Phys., 85, 717 (1933).
15. Wagner R., Hantelmann A., J. Chem. Phys., 19, 17 (1951).
16. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкости.— Изд. АН СССР, 1945.
17. Durham H., Hawkenc B., J. Chem. Phys, 19, 44 (1951).
18. Wasastjerna J. A., Phys. Rev., 55, 37 (1939).
19. Августиник А. И., Анцелевич Н. С., Ж. физ. химии, 27, 81 (1953).
20. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Н., Ж. техн. физ., 26, 215 (1956).
21. Дмитриев С. Д., Микротвердость, Тр. Совещания по микротвердости.— Изд. АН СССР, 1956.
22. Вреженевский А. П., Изв. СПб Политехн. ин-та, 15, 313 (1911).
23. Кислина А. Н., Изв. Томского политехн. ин-та, 91, 125 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. В. ПАНЧЕНКО

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПОТЕРИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Введение

Теория диэлектрической проницаемости ионных кубических кристаллов типа NaCl в ряде мест сталкивается со значительными трудностями. Основными из них являются определение внутреннего поля в кристалле и учет констант, характеризующих энергию отталкивания электронных оболочек. Имеющийся экспериментальный материал недостаточен для правильного вычисления указанных величин и построения полной теории диэлектрической проницаемости.

Борном впервые была дана формула, связывающая диэлектрическую проницаемость кристалла с квадратом показателя преломления и поляризуемостью ионного смещения, которую находили из частоты собственных колебаний ионов решетки. В 1934 г. Бретшером[1] было получено выражение для температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Бретшер измерил температурный коэффициент ε для NaCl и сравнил его с результатом, даваемым его формулой.

Ойкен и Бюхнер [2] исследовали диэлектрическую проницаемость у большой группы солей (в том числе LiF, NaCl и KCl) в широком интервале температур. Результаты сравнивались со значениями ε, получающимися из формулы Борна; были определены температурные коэффициенты (ТК) ε, которые сопоставлялись с ТКε, вычисленными по формуле Бретшера. Эта проверка показала, что формула Бретшера давала, как правило, заниженные данные. Работа Ойкена и Бюхнера имеет существенное значение, несмотря на некоторые недостатки (экспериментальные точки снимались редко, не была обнаружена зависимость температурного коэффициента ε от температуры).

В дальнейшем температурный коэффициент диэлектрической проницаемости щелочно-галоидных кристаллов измерялся некоторыми авторами, однако имеется мало работ [3—5] по исследованию температурной зависимости самого коэффициента и по связи его с другими параметрами и свойствами кристалла. Как показывают расчеты, выполненные Сканави [6, 7], ТК ε щелочно-галоидных кристаллов может быть вычислен по константам кристаллической решетки с учетом механических и тепловых свойств кристалла. Из этих расчетов видно, что ТКε зависит от температуры.

Недавно появились работы Ямашита [8], в которых развивается квантово-механическая теория диэлектрической проницаемости ионных кристаллов.

Данная работа посвящена изучению зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения щелочно-галоидных монокристаллов от температуры и исследованию связи между этими характеристиками в широком температурном интервале.

I. Некоторые вопросы теории

Основываясь на лорентцовом выражении для действующего поля в кристалле

$$E = E_{\text{ср}} + \frac{4}{3}\pi I, \tag{1}$$

где I — электрический момент единицы объема, можно получить, как известно, уравнение Клаузиуса — Мосотти:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3}\pi N(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_i), \tag{2}$$

где α_1 и α_2 — электронные поляризуемости ионов; α_i — ионная поляризуемость; N — число пар ионов в 1 см^3.

Мотт и Герни [9] считают, что ближайшие, поляризованные полем ионы не могут между собой взаимодействовать, как точечные диполи; поля, действующие на катион и анион, получаются различными. Положив поправочный коэффициент γ в формулах Мотта равным нулю, получим для диэлектрической проницаемости следующее выражение:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi 2\,\frac{Nq^2}{k}}{1 - \frac{4}{3}\pi\,\frac{2Nq^2}{k}}, \tag{3}$$

где ε_∞ — квадрат показателя преломления; k — коэффициент упругой связи разноименных ионов; q — заряд иона.

Следует отметить, однако, что эти формулы приближенны, так как они либо основаны на точечной модели кристалла (формула Клаузиуса — Мосотти), либо включают неопределенные параметры (3). В связи с этим Сканави [6, 7] разделяет все ионные кристаллы кубической структуры на три группы.

Первая группа (кристаллы солей лития) характеризуется большим различием между радиусами и электронными поляризуемостями аниона и катиона. Для этой группы точечная модель кристалла и все расчеты, основанные на ней, очевидно, не пригодны.

Вторая группа (соли натрия) является промежуточной. Количественное соответствие между механическими свойствами и диэлектрической проницаемостью должно существовать только тогда, когда анион и катион близки по размерам и по электронным поляризуемостям.

Третья (наиболее обширная) группа (калиевые, рубидиевые и цезиевые кристаллы) характеризуется тем, что радиусы аниона и катиона и их электронные поляризуемости близки по величине. Для кристаллов этой группы точечная модель кристалла применима. Почти все варианты расчетов для этой группы должны приводить к удовлетворительному согласию с опытом.

Для кристаллов второй и третьей групп классификации Сканави (т. е. солей натрия, калия, рубидия) в основу расчета температурного коэффициента ε может быть положено уравнение Клаузиуса — Мосотти как с поправкой Мотта (3), так и без нее (2). Дифференцирование по температуре уравнений (2) и (3) дает:

$$\frac{1}{\varepsilon}\cdot\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{(\varepsilon + 2)^2}{3\varepsilon}\left[(n - 1)\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - (n + 2)\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\right]\cdot\alpha_{\text{л}}, \tag{4}$$

где ε_∞ — квадрат показателя преломления; $\alpha_{\text{л}}$ — коэффициент линейного расширения (КЛР); n — показатель степени в выражении для энергии отталкивания электронных оболочек, и соответственно:

$$\frac{1}{\varepsilon}\cdot\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{4}{3}\pi\alpha_{\text{л}}\left\{\frac{1{,}16\,(n-1)^2}{\left[1{,}16\,(n-1) - \frac{4}{3}\pi\right]^2} - \frac{3N\alpha_1}{\left(1 - \frac{4}{3}\pi N\alpha_1\right)^2} - \frac{3N\alpha_2}{\left(1 - \frac{4}{3}\pi N\alpha_2\right)^2}\right\}, \tag{5}$$

Как видим, существует связь между коэффициентом линейного расширения кристалла и температурным коэффициентом ε. Следует предположить, что для кристаллов, к которым применима точечная модель, формула (4) даст правильный порядок величины ТК ε.

Ямашита [8] подсчитал энергию кристалла, применив вариационный метод Слейтера и Кирквуда, и рассчитал диэлектрическую проницаемость, использовав известные соотношения:

$$\Delta A = -\frac{1}{2}\chi E^2$$

и

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N\chi,$$

где ΔA — изменение энергии, вызванное однородным внешним полем E; χ — диэлектрическая восприимчивость; N — число пар ионов в единице объема.

При наличии внешнего поля волновая функция для $2p$-электронов иона F^- бралась в следующем виде:

$$\psi = \psi_0(r)(1 + \lambda r\cos\theta) = \frac{P(r)}{r}(1 + \lambda r\cos\theta),$$

$$P(r) = A[e^{-3,05r} + 0,095e^{-1,25r}]r^2,$$

где λ — вариационный параметр; A — нормировочная постоянная.

Ямашита пренебрегал изменением $2s$-волновых функций отрицательного иона и всей волновой функции положительного иона, так как поляризуемость последнего мала по сравнению с отрицательным ионом.

Расчеты были проведены для высокочастотного поля и для статического. Полученное значение диэлектрической проницаемости для LiF (10,1) близко к экспериментальному. Изменение диэлектрической проницаемости кристалла с температурой определялось через изменение свободной энергии. Значение ТКε, получающееся из теории Ямашита, также зависит от температуры.

II. Экспериментальная часть

1. Исследование коэффициента линейного расширения

Измерение коэффициента линейного расширения (КЛР) и его температурной зависимости проводилось на специально сконструированном емкостном дилатометре, а также на кварцевом дилатометре конструкции Стрелкова [10]. Измеритель удлинений в емкостном дилатометре представлял собой конденсатор, емкость которого изменялась с изменением линейных размеров кристалла. Емкость измерительного конденсатора измерялась при помощи генератора на биениях. Температура измерялась термопарами хромель — алюмель и платина — платинородий. Э. д. с. термопар измерялась при помощи потенциометра типа ПП, низкоомного потенциометра постоянного тока типа ППТН-1 и зеркального гальванометра с точностью до 0,5°. Регулирование температуры осуществлялось при помощи фотоэлектрического терморегулятора на тиратроне [10].

Нами был исследован КЛР монокристаллов LiF, NaF, NaCl, KCl, KBr и KJ от комнатной температуры до 650 ÷ 700°, т. е. до температур, близких к температуре плавления. Кристаллы были выращены из расплава по методу Киропулоса.

Для всех указанных кристаллов КЛР с ростом температуры увеличивается. Зависимость КЛР от температуры для LiF, NaF и NaCl представлена на рис. 1. Результаты измерения КЛР кристаллов KCl, KBr и KJ приводятся на рис. 2. Для температурной зависимости КЛР NaCl мы получили результаты, несколько отличающиеся от имеющихся в литературе данных [11, 12]. Результаты, полученные на емкостном дилатометре, хорошо совпали с данными, полученными на кварцевом дилатометре. Видимо, расхождение α для NaCl, выходящее за пределы ошибок измерения, объясняется различным происхождением кристаллов, имеющих несколько отличающиеся друг от друга свойства. Стрелков [12] исследовал естественные кристаллы бахмутского месторождения; Данноль [11] работал с кристаллами, выращенными из расплава.

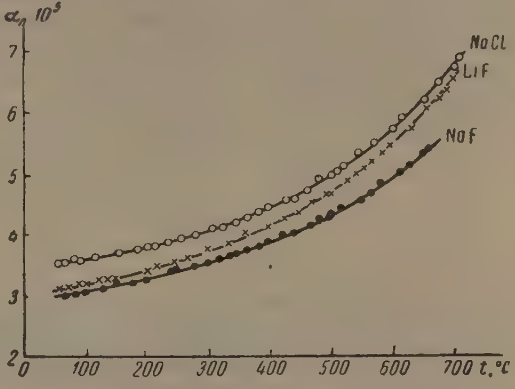


Рис. 1. Зависимость коэффициента линейного расширения от температуры для LiF, NaF и NaCl

Анализируя полученные результаты, можно подметить некоторые закономерности. Сравнивая температурный ход КЛР α трех калиевых галогенидов (см. рис. 2) мы видим, что при высоких температурах коэффициент линейного расширения KJ больше, чем КЛР KBr, который, в свою очередь, больше, чем КЛР KCl. Кроме того, кривая $\alpha_{KJ}(t)$ круче, чем кривая $\alpha_{KBr}(t)$, которая, в свою очередь, круче, чем кривая $\alpha_{KCl}(t)$. Из трех калиевых галогенидов, следовательно, больший КЛР (при высоких температурах), и бóльшую температурную зависимость его имеет то соединение, анион которого имеет больший атомный номер или больше электронных оболочек.

На подобный температурный ход коэффициента теплового расширения щелочных галоидов указывал Стрелков [12], когда исследовал температурную зависимость α для AgCl и AgBr. Сравнивая коэффициенты NaF и NaCl (рис. 1), мы видим аналогичную картину: α_{NaCl} больше, чем α_{NaF} и температурная зависимость α больше у NaCl, чем у NaF, что, однако, менее выражено, чем в первом случае.

Так как у J электронная поляризуемость больше, чем у Br, а у Br — больше, чем у Cl, то можно сказать, что температурная зависимость КЛР в ряду соединений с одинаковым щелочным металлом больше у того соединения, у которого большей поляризуемостью обладает анион.

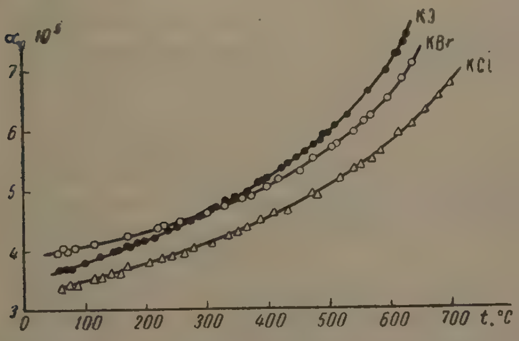


Рис. 2. Зависимость коэффициента линейного расширения от температуры для KCl, KBr и KJ

2. Исследование диэлектрической проницаемости

Диэлектрическая проницаемость кристаллов LiF, NaCl, NaF, KCl и KBr измерялась куметром, методом нулевых и методом вторичных биений. Анодное питание и питание накалов ламп в генераторе на биениях осуществлялось от аккумуляторных батарей. В качестве индикатора в методе вторичных биений применялся электронный осциллограф. Измерения производились на двух частотах от 10^5 до 10^7 Hz в интервале температур от 20 до 450÷500°.

Мы не могли применять ртутные электроды, так как они применяются только при низких температурах. Нельзя было пользоваться и электродами, нанесенными катодным распылением, так как при высоких температурах тонкий слой напыленного металла разъедается ионами галоида.

Непригодны были также электроды, нанесенные вжиганием серебра, так как происходило загрязнение кристалла. Поэтому были применены металлические отшлифованные электроды из нихрома или никеля в виде дисков диаметром от 10 до 18÷20 мм и толщиной 1÷1,7 мм. В дальнейшем мы остановились на электродах из химически чистого никеля, так как было замечено, что они не реагируют с галоидами при высоких температурах. Образцы исследуемых кристаллов шлифовались с точностью до 3 μ и имели размеры $20 \times 20 \times (1{,}3 \div 0{,}8)$ мм. Диэлектрическая проницаемость вычислялась по следующей формуле, учитывающей краевой эффект:

$$C = \frac{\varepsilon R^2}{4d} + \frac{\varepsilon R}{4\pi}\left\{\ln\frac{16\pi(d+b)R}{d^2} + \frac{b}{d}\ln\frac{b+d}{b} - 3 + \frac{4}{\varepsilon}\right\},$$

где R — радиус электрода; b — толщина электрода; d — толщина диэлектрика. Максимальная погрешность в измерении ε не превышала 10% при измерениях на куметре и 2% при измерении методом биений.

С целью устранения влияния влаги все образцы перед измерениями просушивались 2—3 часа при температуре 300°. Результаты измерения диэлектрической проницаемости изображены на рис. 3, 4 и 5. Диэлектрическая проницаемость у всех образцов в указанном интервале температур возрастает. При невысоких температурах ε растет почти линейно с температурой. При дальнейшем повышении температуры наблюдается более резкое возрастание диэлектрической проницаемости. Так как с повышением температуры электропроводность у щелочно-галоидных кристаллов резко возрастает, метод биений можно было применять только до определенной температуры для каждого образца. Как видно из графиков, метод биений дает неправильные результаты для NaCl, начиная примерно с 320°; для LiF — с 360° и т. д. Ниже этих температур данные, полученные куметром и методом биений, удовлетворительно совпадают. В температурном ходе диэлектрической проницаемости на отдельных участках для некоторых образцов наблюдаются небольшие отклонения от плавной кривой $\varepsilon(t)$ (более резкое возрастание, а затем небольшой спад), однако эти отклонения в большинстве случаев находятся в пределах ошибок измерения.

Для всех указанных соединений были определены экспериментальные температурные коэффициенты диэлектрической проницаемости.

3. Исследование тангенса угла потерь

Одной из первых работ по изучению диэлектрических потерь в ионных кристаллах была работа Богородицкого и Малышева [13], выполненная в 1934 г. Длительное время после этой работы считалось, что потери в щелочно-галоидных кристаллах являются потерями проводимости. В 1948 г. Брекенриджем [14] впервые были обнаружены слабо выраженные максимумы релаксационных потерь в щелочно-галоидных кристаллах и галоидах серебра после предварительной термообработки образцов. В дальнейшем и другие исследователи [15—21] получали подобные результаты.

Особо следует указать на работу Мацонашвили [19], которым была исследована большая группа кристаллов в вакууме в широком диапазоне температур и частот. Однако в настоящее время данные о характере потерь разноречивы: некоторые авторы [22, 23] не обнаружили характерные максимумы релаксационных потерь в указанных кристаллах.

Нами была исследована температурная зависимость тангенса угла потерь на двух и более частотах в том же интервале температур и частот, что и диэлектрическая проницаемость. У всех исследуемых образцов в температурном ходе $\operatorname{tg}\delta$ обнаружено по два релаксационных макси-

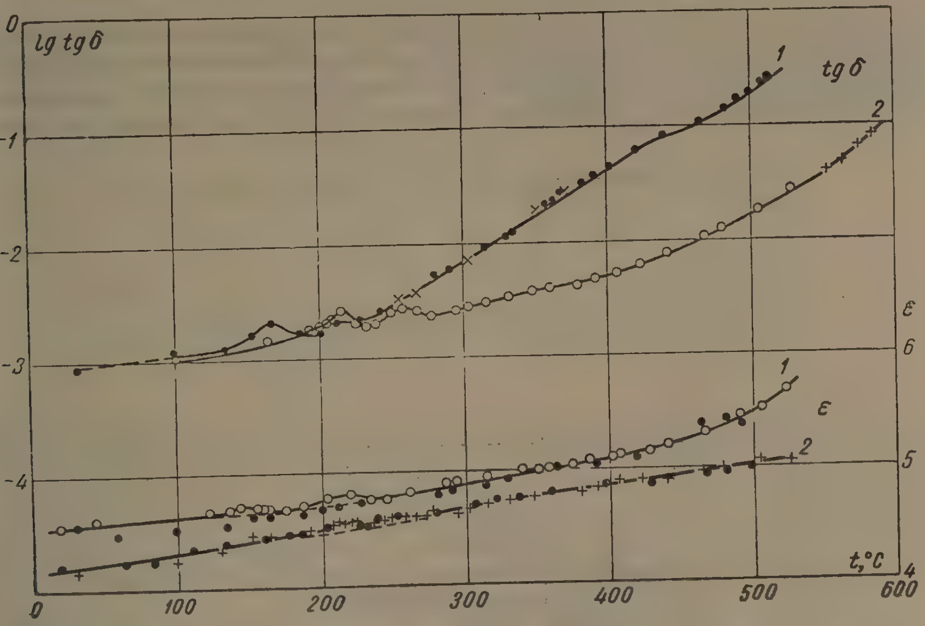


Рис. 3. Зависимость tg δ и ε от температуры для KCl: *1* — 1MHz, *2* — 10 MHz. tg δ: ●, ○ — прямой ход, × — обратный ход; ε: +, ● — измерения куметром, ○ — методом биений

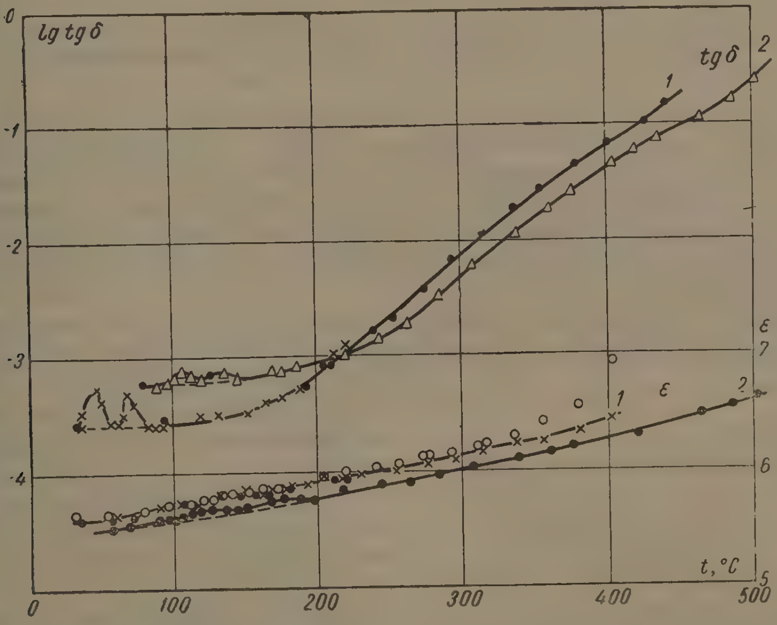


Рис. 4. Зависимость ε и tg δ от температуры для NaCl. *1* — 1MHz, *2*—3MHz. tg δ: ●, △— прямой ход; × — обратный ход; ε: ×, ● — измерения куметром, ○ — методом биений

мума (рис. 3—5) *. Никакой предварительной термообработке (если не считать просушивания при 300°) образцы не подвергались. С повышением частоты максимумы закономерно сдвигаются в область более высоких температур. Для некоторых кристаллов в силу большой гигроскопичности их (например, NaCl) при измерении tg δ удовлетворительные результаты можно было получить только при обратном ходе. Значения большего максимума tg δ почти во всех случаях лежат за пределами ошибок измерения. Второй максимум всегда несколько ниже первого и зачастую находится в пределах ошибок измерения. С повышением температуры угол потерь растет примерно по экспоненциальному закону. При высоких температурах (400 ÷ 500°) наблюдаются отклонения от экспоненциальной зависимости. Максимумы tg δ сопровождаются изменениями ε, упоминаемыми выше, однако эти изменения в большинстве случаев слабо выражены. При обратном ходе для некоторых кристаллов максимумы tg δ несколько сглаживаются.

---

* По два релаксационных максимума в температурном ходе tg δ обнаружили Кондо и Суита [15] в NaCl и KCl (рис. 6) и Мацонашвили [5] — в NaCl и CsBr.

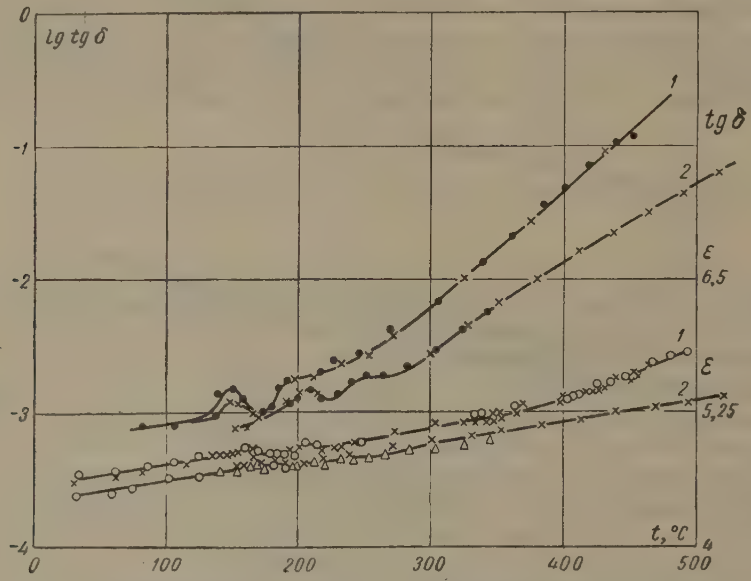


Рис. 5. Зависимость ε и tg δ от температуры для KBr: *1*—930 kHz, *2*—3,5 MHz, tg δ: ● — прямой ход, × — обратный ход; ε: ×, △ — измерения куметром ○ — методом биений

По сдвигу температурных максимумов tg δ были вычислены значения энергии активации U (в eV) релаксирующих групп. В табл. 1 полученные значения U, вычисленные по сдвигу первых максимумов, сравниваются со значениями энергии активации U_1, полученными Брекенриджем, и U_2 — вычисленными по проводимости при высоких температурах [20]. Из таблицы видно, что значения U, полученные нами, близки к значениям энергии активации, полученным Брекенриджем при измерениях на звуковых частотах (исключая NaF).

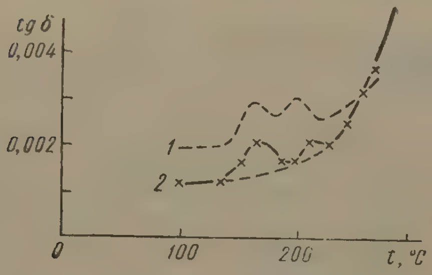


Рис. 6. Зависимость tg δ от температуры для KCl: *1* — данные Суита и Кондо (2,6 MHz); *2* — наши данные (1 MHz)

Как и следовало ожидать, энергия активации при процессе релаксации в 3—4 раза меньше, чем энергия активации при процессе проводимости. Значения U, вычисленные по сдвигу вторых максимумов, как правило, немного больше значений U, вычисленных по сдвигу первых максимумов.

Спектроскопические исследования «чистоты» кристаллов показали, что в кристаллах имеются примеси различных элементов (Ca, Mg, Sr, Si, Al), попавшие туда, при выращивании кристаллов или уже имевшиеся до выращивания в соли.

Обнаруженные нами релаксационные потери можно объяснить реориентацией комплексов: а) катионная вакансия — двухвалентный примесный ион [14, 19], б) катионная вакансия — анионная вакансия [14, 19, 24]. При этом, так как энергия активации, вычисленная по сдвигу вторых максимумов, всегда несколько больше, можно предположить, согласно [24], что первый максимум получается за счет реориентации пар противоположных вакансий, а второй — за счет пар: катионная вакансия — примесный ион. Следует, вероятно, привлечь и дислокационный механизм [5, 19], учитывая близость значений энергии активации различных комплексов.

Таблица 1

	LiF	NaF	NaCl	KCl	KBr
U_2	2,20	2,25	1,72÷2,60	1,90÷2,06	1,83÷1,97
U	0,55	1,20	0,191	0,82	0,40
U_1	0,58	0,74	0,65	0,78	0,53

III. Обсуждение результатов

Нами были проведены вычисления температурного коэффициента диэлектрической проницаемости по параметрам кристаллической решетки и измеренному нами коэффициенту линейного расширения кристаллов с учетом зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. Вычисления проводились по формуле (4), в основу которой положено уравнение Клаузиуса — Мосотти и по формуле (5), которая получена в результате внесения поправки Мотта.

Использовался степенной закон отталкивания электронных оболочек. Показатель степени n в выражении для энергии отталкивания электронных оболочек брался из вычислений Гильдебрандта [25] и Слейтера [26]. Из имеющихся в литературе данных эти значения следует считать, по-видимому, наиболее правильными. Электронные поляризуемости использовались из работ Борна и Гейзенберга [27], а также Паулинга [28].

Были проведены оценочные подсчеты ТК ε с использованием экспоненциального закона отталкивания электронных оболочек с учетом ван-дер-ваальсовых сил. Для LiF проведено сравнение с ТК ε, получающимся из теории Ямашита.

В табл. 2 и на рис. 7 приводятся экспериментальные температурные коэффициенты ε NaCl в сравнении с теоретическими, полученными по формулам (4) и (5) (значения n взяты из работ Гильдебрандта (Г.) и Слейтера (Сл.)). На рис. 8, 9 и 10 представлены соответствующие кривые для KBr, KCl и LiF. В широком интервале температур ТК ε линейно изменяется с ростом температуры.

Таблица 2

t, °C	ТК $\varepsilon \cdot 10^5$				
	эксперимент	(4)Сл	(4)Г	(5)Г	(5)Сл
40	34,7	21,12	29,93	25,29	36,60
100	44,7	21,94	30,88	25,42	36,80
200	61,4	24,00	33,74	26,19	37,89
300	87,6	27,40	38,37	28,18	40,80
400	101,0	32,49	45,40	31,00	44,97

На этих же рисунках приведены данные Нарасимхана [4] для NaCl и LiF. Как видно из графиков, ТКε NaCl, полученный нами, хорошо совпадает с результатами [4]. Для LiF наши значения меньше, чем у Нарасимхана, и рост ТК ε с температурой происходит медленнее.

Из полученных результатов видно, что экспериментальный температурный коэффициент ε во всех случаях растет с температурой быстрее, чем теоретический, вычисленный из уравнений (4) и (5) с применением степенного закона. Результаты, получающиеся с применением экспоненциального закона, согласуются с экспериментальными не лучше, чем данные, полученные с использованием степенного закона.

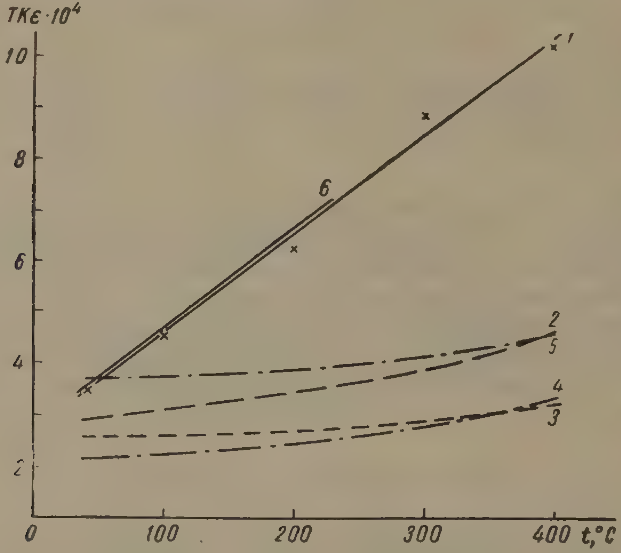


Рис. 7. Сравнение экспериментального ТК ε для NaCl с теоретическим: *1* —наши данные; *2* — $(4)_{Г}$; *3* — $(5)_{Г}$; *4* — $(4)_{Сл}$; *5* — $(5)_{Сл}$; 6 — данные Нарасимхана [4]

Более крутой рост ТК ε дает уравнение (4), в основу которого положена формула Клаузиуса — Мосотти.

Для LiF, как видим, формула (4) дает результаты, более близкие к экспериментальным, чем формула (5). Применение уравнения (5) с по-

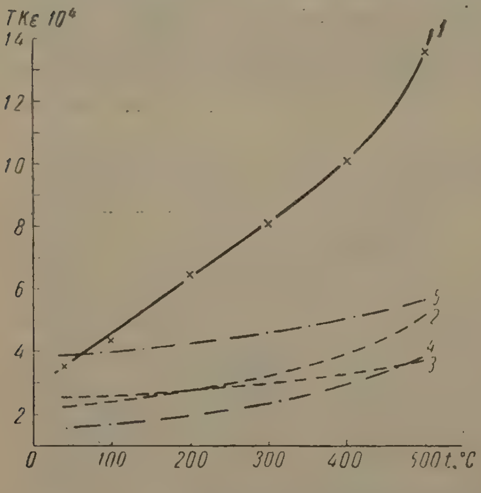


Рис. 8

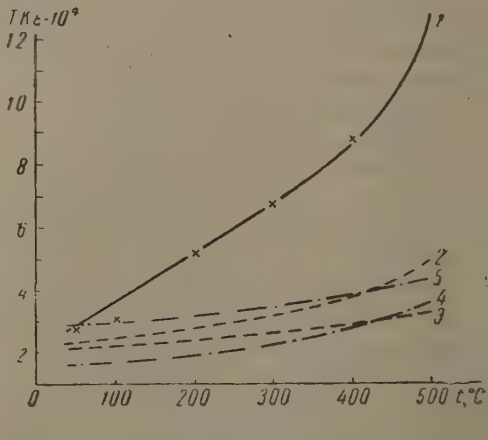


Рис. 9

Рис. 8. Сравнение экспериментального ТКε KBr с теоретическим: *1* — наши данные; *2* — $(4)_{Г}$; *3* — $(5)_{Г}$; *4* — $(4)_{Сл}$; *5* — $(5)_{Сл}$

Рис. 9. Изменение ТКε KCl с температурой: *1* — эксперимент, *2* — $(4)_{Г}$; *3* — $(5)_{Г}$; *4* — $(4)_{Сл}$; *5* — $(5)_{Сл}$

правкой Мотта для LiF дает неудовлетворительные результаты для ТКε. Формула (3), на основании которой получено уравнение (5), исходит из того, что ближайшие поляризованные полем ионы не могут взаимодействовать как точечные диполи. Как раз она и должна была бы давать лучшие результаты, чем (4); однако значения ТК ε, вычисленные из (5), очень велики. Следует отметить, что введение множителя γ в величину лорентцова внутреннего поля при ссылке на то, что ближайшие соседи не могут взаимодействовать как точечные заряды, несколько формально, так как фактор Лорентца учитывает поле, создаваемое дальними ионами.

ТКε для LiF, получающийся из теории Ямашита, учитывающей деформацию ионов, наиболее близко подходит к экспериментальному; однако и он растет с температурой медленнее, чем последний. Ближе к экспериментальному (при невысоких температурах) и быстрее возрастает с увеличением температуры ТКε, вычисленный с учетом члена $\Delta(K - TS)$ (K — кинетическая энергия колебания ионов, S — энтропия).

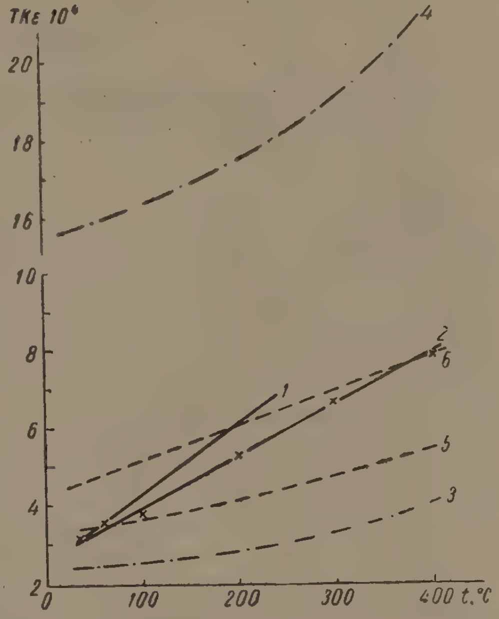


Рис. 10. Изменение ТКε LiF с температурой: 1 — данные Нарасимхана; 2 — наши данные; 3 — $(4)_{Сл}$; 4 — $(5)_{Сл}$; 5 и 6 — результаты Ямашита (5 — с учетом $\Delta(K - TS)$, 6 — без учета $\Delta(K - TS)$)

Как видно из уравнений (4) и (5), зависимость температурного коэффициента диэлектрической проницаемости от температуры определяется в основном зависимостью коэффициента линейного расширения кристалла от температуры. Это объясняется тем, что формулы (4) и (5) получены с тем допущением, что поляризуемость ионного смещения α и, следовательно, коэффициент упругой связи изменяются только вследствие изменения расстояния между ионами.

Результаты Ямашита для ТКε также обусловлены в основном зависимостью коэффициента теплового расширения от температуры. На практике же ТК ε растет быстрее с температурой, чем $\alpha_{л}$.

Нарасимхан считает, что разногласие между теорией и экспериментом может быть объяснено также пренебрежением дальнодействующими силами в теории и тем, что вычисление энергии отталкивания по данным о сжимаемости может быть неточным. Выражения (4) и (5) также выведены с учетом взаимодействия только между ближайшими (шестью) ионами.

Результаты, полученные при использовании различных значений n или ρ, отличаются на $40 \div 70\%$. Поэтому точность в подсчете ТКε зависит от того, насколько точно определены константы n или ρ из сжимаемости. Однако поправка, внесенная за счет неточности вычисления энергии отталкивания, вряд ли значительно изменит характер зависимости ТК ε от температуры.

В заключение выражаю глубокую благодарность Г. И. Сканави за интерес к данной работе и участие в обсуждении результатов.

Сталинградский педагогический институт

Цитированная литература

1. Bretscher E., Trans. Faraday Soc., 30, 684 (1934).
2. Eucken A., Büchner A., Z. phys. Chem. 13, 8, 27, 321 (1934).
3. Чмутин М. С., Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 640 (1954).
4. Narasimhan P. T., Proc. Nat. Inst. Sci. India A, 21, 133 (1955).
5. Мацонашвили Б. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 296 (1958).
6. Сканави Г. И., Диссертация.— ФИАН, М., 1945.
7. Сканави Г. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 17, 390 (1947).
8. Yamashita J., Progr. Theoret. Phys., 8, 280 (1952); Ibid. 12, 454 (1954).
9. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах.— ИЛ, М., 1950.
10. Стрелков П. Г., Косоуров Г. И., Самойлов Б. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 18, *3* (1953).
11. Eucken A., Dannöhl W., Z. Electrochem., 40, 814 (1934).
12. Гачковский В. Ф., Стрелков П. Г., Ж. эксперим. и теор. физ., 7, вып. 4 (1937).
13. Богородицкий Н. П., Малышев В. Н., Ж. техн. физ., 4, 1306 (1934).
14. Breckenridge R. G., J. Chem. Phys., 16, 959 (1948); 18, 913 (1950).
15. Konda S., Suita T., J. Phys. Soc. Japan, 5, 375 (1950).
16. Haven I., J. Chem. Phys., 21, 171 (1953).
17. Burstein E., Davisson J., Sclar N., Phys. Rev., 96, 819 (1954).
18. Dryden J., Rao N., J. Chem. Phys., 25, 222 (1956).
19. Мацонашвили Б. Н., Ж. эксперим. и теор. физ., 31, 1110 (1956).
20. Lefeld, Z. Phys., 85, 717 (1933).
21. Войцеховская И. А., Голубева Л. А., Тютюнникова Е. В., Ж. техн. физ., 27, 1591 (1957).
22. Jacobs G., Naturwissenschaften, 42, 575 (1955).
23. Водопьянов К. А., Галибина Г. И., Изв. Томского политехн. ин-та, 91, 269 (1956).
24. Grimley T. B., J. Chem. Phys., 17, 496 (1949).
25. Hildebrand J., Z. Phys., 67, 127 (1931).
26. Slater J., Phys. Rev., 23, 488 (1924).
27. Born M., Heisenberg W., Z. Phys., 23, 388 (1924).
28. Pauling L., Proc. Roy. Soc. A, 114, 191 (1927).
29. Сканави Г. И., Физика диэлектриков.— Гостехтеоретиздат, 1949

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. Н. ЛОЗОВСКИЙ

О РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ПОТЕРЯХ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ

В 1948 г. Брекенридж обнаружил [1], а последующие работы других авторов подтвердили [2—9] наличие релаксационных диэлектрических потерь в монокристаллах щелочно-галоидных солей. В настоящее время считается общепризнанным, что релаксационные потери в щелочно-галоидных кристаллах связаны, в частности, с наличием комплексов, состоящих из двухвалентных примесных катионов и катионных вакансий. Процесс переориентации комплекса под действием внешнего электрического поля может быть осуществлен путем: а) обмена местами элементов комплекса, б) движения катионной вакансии вокруг примесного иона в пределах II координационной сферы (невозбужденный комплекс), в) движения вакансии вокруг примесного иона с переходом вакансии в IV, VI и т. д. координационные сферы (различные степени возбуждения комплекса).

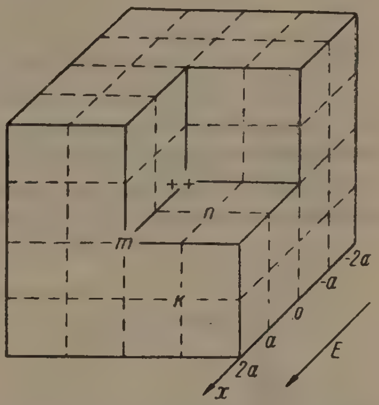
В линейном приближении процесс релаксации комплексов можно описать системой уравнений (см. формулу (1) на стр. 162) где $4n_1$ — количество вакансий в расчете на 1 см^3 кристалла, занимающих любое из четырех возможных положений в плоскости $x = a$ во II координационной сфере (рис. 1). Здесь a — постоянная решетки. Предполагается, что для плоскости, в которой лежит примесный ион, $x = 0$. $4n_2$ и $4n_3$ имеют аналогичный смысл и относятся к плоскостям, для которых $x = 0$ и $x = -a$, соответственно; m_1, $4m_2$ и m_3 — число вакансий в расчете на 1 см^3, находящихся в IV координационной сфере и плоскостях $x = 2a$, $x = 0$ и $x = -2a$, соответственно; $4k_1$, $8k_2$, $8k_3$ и $4k_4$ — число вакансий, находящихся в VI координационной сфере и в плоскостях: $x = 2a$, $x = a$, $x = -a$ и $x = -2a$, соответственно; ω_1 — вероятность того, что вакансия в течение секунды переместится из одного положения во II координационной сфере в соседнее положение в той же координационной сфере; ω_2 — вероятность обмена местами вакансии и двухвалентного примесного иона; ω_3 и ω_4 — вероятность перехода вакансии из IV координационной сферы в одно из положений во II координационной сфере и вероятность обратного перехода соответственно; ω_5 и ω_6 — вероятности прямого и обратного переходов вакансии между положениями в VI и II координационных сферах; ω_7 и ω_8 — вероятности прямого и обратного переходов вакансии между VI и IV координационными сферами; ω_9 и ω_{10} — вероятности переходов вакансии из одного положения в любое соседнее внутри VI координационной сферы (при отсутствии электрического поля $\omega_9 = \omega_{10}$); t — время.

Составление системы уравнений (1) основано на общих принципах теории тепловой ионной поляризации [10]. Однако за основу взят не процесс поляризации, а обратный ему процесс установления равновесного распределения вакансий по всем возможным положениям после резкого снятия внешнего поля.

Число уравнений в системе (1) весьма велико. Однако комплексы с высокой степенью возбуждения встречаются гораздо реже, чем невозбужден-

$$
\begin{aligned}
\frac{dn_1}{dt} &= -n_1\omega_2 + n_3\omega_2 + 2n_2\omega_1 - 2n_1\omega_1 - 2n_1\omega_4 + m_1\omega_3 + m_2\omega_3 - 4n_1\omega_6 + 2k_2\omega_5 + 2k_1\omega_5 + \ldots \\
\frac{dn_2}{dt} &= 2n_1\omega_1 - 4n_2\omega_1 + 2n_3\omega_1 - 2n_2\omega_4 + 2m_3\omega_3 - 4n_2\omega_6 + 2k_2\omega_5 + 2k_3\omega_5 + \ldots \\
\frac{dn_3}{dt} &= n_1\omega_2 - n_3\omega_2 + 2n_2\omega_1 - 2n_3\omega_1 - 2n_3\omega_4 + m_2\omega_3 + m_3\omega_3 - 4n_3\omega_6 + 2k_3\omega_5 + 2k_4\omega_5 + \ldots \\
\frac{dm_1}{dt} &= -4m_1\omega_3 + 4n_1\omega_4 - 4m_1\omega_8 + 4k_1\omega_7 + \ldots \\
\frac{dm_2}{dt} &= -4m_2\omega_3 + 2n_2\omega_4 + n_1\omega_4 + n\omega_4 - 4m_2\omega_8 + 2k_2\omega_7 + 2k_3\omega_7 + \ldots \\
\frac{dm_3}{dt} &= -4m_3\omega_3 + 4n_3\omega_4 - 4m_3\omega_8 + 4k_4\omega_7 + \ldots \\
\frac{dk_1}{dt} &= -2k_1\omega_5 - k_1\omega_7 - 2k_1\omega_9 + 2n_1\omega_6 + m_1\omega_8 + 2k_2\omega_{10} + \ldots \\
\frac{dk_2}{dt} &= -k_2\omega_{10} + k_1\omega_9 - 2k_2\omega_5 + n_1\omega_6 + n_2\omega_6 + m_2\omega_8 - k_2\omega_7 + \ldots \\
\frac{dk_3}{dt} &= -k_3\omega_{10}k_4\omega_9 - 2k_3\omega_5 + n_3\omega_6 + n_2\omega_6 + m_2\omega_8 - k_3\omega_7 + \ldots \\
\frac{dk_4}{d} &= -2k_4\omega_9 + 2k_3\omega_{10} - 2k_4\omega_5 + 2n_3\omega_6 + n_3\omega_8 - k_4\omega_7 + \ldots \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}
\qquad (1)
$$

ые и слабо возбужденные комплексы. Кроме того, при сильном удалении акансии от двухвалентного примесного иона энергия их взаимодействия тановится сравнимой с kT, и такую пару нельзя уже считать комплексом 11]. Поэтому естественно ограничиться учетом перехода вакансии только координационные сферы, ближайшие ко II. Уравнения системы (1), ыписанные здесь полностью, учитывают однократное и двухкратное озбуждение комплексов.



'ис. 1. Схематическое изображение участка реиетки типа NaCl, содержащего двухвалентный римесный катион. ++− положение двухваентного примесного иона; n — одно из 12 бликайших к примеси положений, в которые может попадать вакансия при переориентации комплека (II координационная сфера); m — одно из иести положений, находящихся в IV координаионной сфере; k — одно из 24 положений, находящихся в VI координационной сфере

Цель настоящей работы состоит в проверке предположения Лидиара [12] о том, что найденное экспериментально Хавеном [2] расширение астотного пика потерь можно объяснить при учете двухкратного озбуждения комплексов.

Предварительное рассмотрение системы уравнений, обведенной пунктиром (невозбужденные комплексы), и системы, обведенной сплошной инией (однократно возбужденные комплексы), показало, что учет возбуждения приводит к наибольшему эффекту при равенстве всех параиетров

$$\omega_i\,(\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \ldots).$$

Физически это вполне понятно. Действительно, равенство вероятностей ерескоков вакансии через различные потенциальные барьеры соответствует полному отсутствию искажения потенциального рельефа вблизи римесного иона и, следовательно, равновероятному распределению каионных вакансий по различным положениям II, IV, VI и т. д. координаионных сфер. Такая ситуация возможна лишь при отсутствии взаимодейтвия между примесным ионом и вакансией. В реальных условиях каионная вакансия стремится сблизиться с двухвалентным примесным атионом, так как она обладает эффективным отрицательным зарядом и, роме того, приближаясь к чужеродному иону, она частично снимает вызванные этим ионом локальные напряжения в решетке. Наличие взаимоцействия между примесным ионом и вакансией приводит к тому, что вероятность обнаружить вакансию в каком-либо положении II коордиационной сферы будет больше аналогичной вероятности для IV, VI т. д. координационных сфер. Чем сильнее указанное взаимодействие, ем значительнее этот эффект и тем меньшую роль будут играть возбуженные комплексы. Сказанное иллюстрируется графиками рис. 2. На этом рисунке по оси ординат отложены диэлектрически активные времена релаксации τ_1 и τ_2, соответствующие им поляризуемости α_1 и α_2, также общая поляризуемость $\alpha_{\text{общ}}$, рассчитанная на один примесный ион. Все эти величины получены непосредственным решением системы ифференциальных уравнений, обведенных сплошной линией.

$$\alpha_1 = \frac{pa^2q^2\left[\exp\left(-\frac{V}{kT}\right)(B - 2\omega_3 + B_1) + 2\omega_4\right]\cdot[2\omega_4 - B + 2\omega_3 + B_1]}{6kT\cdot B_1\cdot\omega_4}, \qquad (2)$$

$$\alpha_2 = \frac{pa^2q^2\left[\exp\left(-\frac{V}{kT}\right)\cdot(B-2\omega_3-B_1)+2\omega_4\right]\cdot[B-2\omega_3+B_1-2\omega_4]}{6kT\cdot B_1\cdot\omega_4}, \qquad (3$$

$$\alpha_{\text{общ}} = \frac{2pa^2q^2}{3kT}\cdot\left[1+\exp\left(-\frac{V}{kT}\right)\right], \qquad (4$$

$$\tau_1 = \frac{1}{B+2\omega_3-B_1}, \quad \tau_2 = \frac{1}{B+2\omega_3+B_1}, \qquad (5$$

где $B = \omega_1+\omega_2+\omega_4, \quad B_1 = \sqrt{(B-2\omega_3)^2+4\omega_3\omega_4},$

V — энергия, которую приобретает вакансия при переходе из какого либо положения в IV координационной сфере в любое положение II координационной сферы; q — эффективный заряд катионной вакансии; a — постоянная решетки; p — степень ассоциации катионных вакансий и двухвалентных примесных ионов ($0 \leqslant p \leqslant 1$).

При построении графиков рис. 2 предполагалось, что

$$\omega_1 = \omega_2, \qquad (6$$

$$\omega_3 = \omega_4\cdot\exp\left(\frac{V}{kT}\right) = \exp\left(\frac{V}{2kT}\right), \qquad (7$$

$$\omega = \frac{\nu}{3}\exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \qquad (8$$

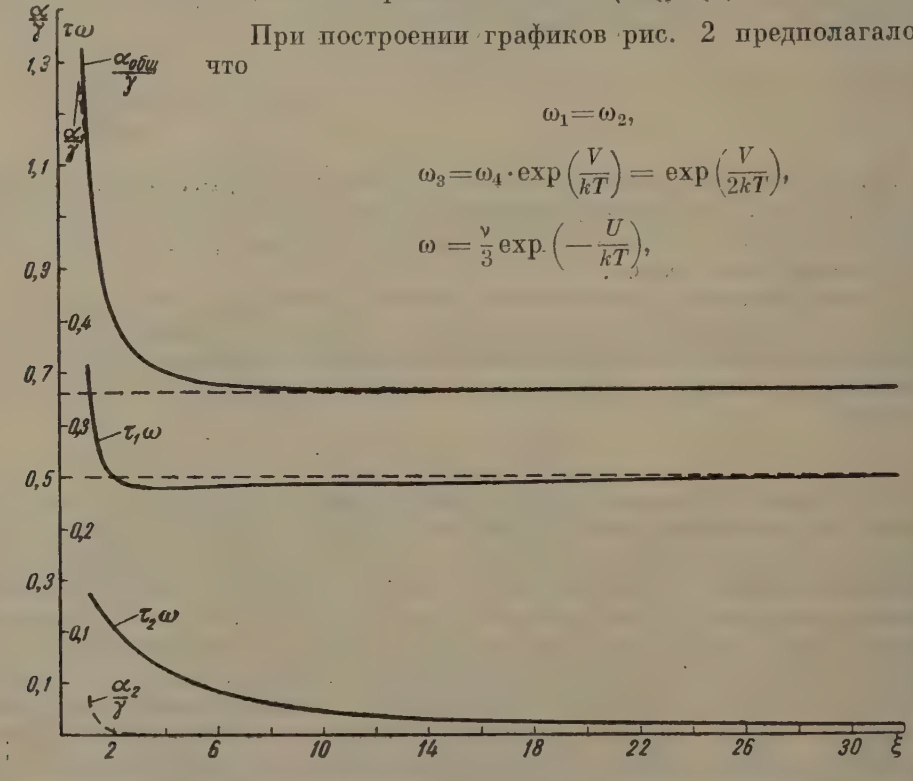


Рис. 2. Зависимость поляризуемостей (α_1, α_2, $\alpha_{\text{общ}}$) и времен релаксации (τ_1, τ_2) дл случая однократно возбужденных комплексов от степени связи ξ вакансии и двухвалентного примесного иона $\left(\gamma = p\,\frac{a^2q^2}{kT}\right)$

где ν — частота колебаний соседних с вакансией катионов; u — высот потенциального барьера в неискаженной части решетки.

Равенство (6) в реальных условиях маловероятно. Однако при любы значениях $\omega_2 < \omega_1$ результаты практически не изменяются. При возрастании ω_2 ($\omega_2 > \omega_1$) приходим в пределе к случаю, когда процесс релаксации комплекса осуществляется лишь за счет обмена местами вакансии примесного иона и пик потерь является чисто дебаевским.

Величина взаимодействия между элементами комплекса характеризуется на рис. 2 параметром $\xi = \exp\left(\frac{V}{2kT}\right)$ ($T = 300$°K).

При $\xi = 1$ связь между примесным ионом и вакансией предельно лаба, распределение вакансий по узлам различных сфер равновероятно, клад возбужденных комплексов в процесс поляризации сравним с вкладом невозбужденных комплексов и общая поляризуемость $\alpha_{\text{общ}}$ сравнительно велика (рис. 2). При увеличении ξ поляризуемость $\alpha_{\text{общ}}$ быстро убывает и становится весьма близкой к поляризуемости невозбужденных комплексов (пунктирная прямая) при $\xi = 5$. Для чисто кулоновского взаимодействия $\xi = 30{,}877$.

Основные результаты, полученные при решении системы уравнений, учитывающей как однократное, так и двукратное возбуждение комплексов, приведены в таблице. В таблицу внесены значения поляризуемостей и времен релаксации, вычисленные для двух предельных случаев: а) когда $\omega_1 = \omega_2 = \ldots = \omega_{10} = \omega$, и б) когда взаимодействие между вакансией и двухвалентным примесным ионом выражается законом Кулона.

	Невозбужденные комплексы	Учет однократного возбуждения		Учет однократного и двукратного возбуждения	
		а	*б*	*а*	*б*
α_1/γ	0,6667	1,2629	0,66666	5,2469	0,666859
α_2/γ	—	0,0704	0,00015	0,0843	0,000179
α_3/γ	—	—	—	0,0025	0,000025
α_4/γ	—	—	—	0,0008	0,000001
$\tau_1 \cdot \omega$	0,2500	0,3605	0,2481	0,5900	0,2483
$\tau_2 \cdot \omega$	—	0,1286	0,0081	0,1971	0,0147
$\tau_3 \cdot \omega$	—	—	—	0,1143	0,0129
$\tau_4 \cdot \omega$	—	—	—	0,0871	0,0124
$\alpha_{\text{общ}}/\gamma$	0,6667	1,3333	0,66681	5,3350	0,667064

Как видно из таблицы, процесс переориентации комплексов при учете однократного и двукратного возбуждения описывается четырьмя диэлектрически активными временами релаксации. Однако даже в случае предельно слабой связи (*а*) между вакансией и примесным ионом поляризуемость α_1, соответствующая наибольшему времени релаксации τ_1, намного больше поляризуемостей, соответствующих остальным временам релаксации. Следовательно, учет двукратного возбуждения не приводит к заметному расширению частотного пика потерь даже в случае, наиболее благоприятном для этого эффекта.

Из таблицы видно также, что общая поляризуемость для возбужденных комплексов больше поляризуемости невозбужденных комплексов; хотя величина поляризуемости не может быть точно вычислена без знания всех параметров ω_i, можно, однако, утверждать, что с ослаблением связи между примесным катионом и вакансией поляризуемость возбужденного комплекса возрастает.

В таблицу внесены поляризуемости, рассчитанные на один примесный двухвалентный ион. Эти поляризуемости пропорциональны степени ассоциации p вакансий и примесных ионов. Степень ассоциации p в определенном температурном интервале резко уменьшается с температурой [13]. Это должно сказываться как на температурной зависимости поляризуемости, так и на температурной зависимости потерь: температурный пик потерь должен становиться более узким, чем это следует из теории Дебая.

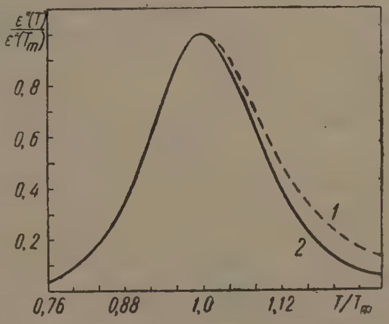


Рис. 3. Зависимость фактора диэлектрических потерь $\varepsilon''(T)$ от температуры T. T_m — температура, при которой $\varepsilon''(T)$ принимает максимальное значение: *1* — температурный пик Дебая; *2* — суженный пик потерь

Последнее утверждение иллюстрируется рис. 3, где суженный пик потерь представлен сплошной кривой. При построении этой кривой использовалась зависимость степени ассоциации p от температуры для невозбужденных комплексов [14]:

$$\frac{p}{(1-p)^2} = cz_0 \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right),$$

где $z_0 = 12$ для решетки типа NaCl; c — концентрация двухвалентных примесных ионов; ΔG — работа, полученная при перенесении вакансии из бесконечности в ближайшее соседство к примесному иону.

Сплошная кривая, представленная на рис. 3, построена для случая, когда $c = 10^{-3}$ %, $\frac{\Delta G}{u} = 1$, а частота переменного поля равна примерно 10^6 Hz. При других значениях этих величин можно получить как большее, так и меньшее сужение температурного пика потерь. Например, при более низкой частоте (а следовательно, в интервале более низких температур) сужение вовсе исчезает.

Таким образом, зависимость p от температуры, так же как и зависимость энергии активации и от температуры [9], приводит к сужению температурного пика потерь. Экспериментально этот эффект наблюдался в работах Брекенриджа [1, 15] и Мацонашвили [9].

Цитированная литература

1. Breckenridge R. G., J. Chem. Phys., 16, 959 (1948).
2. Haven Y., J. Chem. Phys., 21, 171 (1953).
3. Burstein E., Davisson J. V., Sclar N., Phys. Rev. 96, 819 (1954).
4. Suita J., Phys. Rev., 94, 1497 (1954).
5. Meinnel J., Conf. on Defects in Cristal. Solids.— Bristol, 1954.
6. Ishiguro M., Oda F., Fiyno T., Phys. Rev., 95, 1347 (1954).
7. Jacobs G., Naturwissenschaften, 42, 575 (1955); J. Chem. Phys., 24, 629 (1956).
8. Мацонашвили Б. Н., Ж. эксперим. и теор. физ., 31, 1110 (1956).
9. Мацонашвили Б. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 296 (1958).
10. Сканави Г. И., Физика диэлектриков.— ГИТТЛ, 1948.
11. Fuoss R. M., Trans. Faraday Soc., 30, 967 (1934).
12. Lidiard A. B., Conf. on Defects in Cristal Solids.— Bristol, 1954.
13. Lidiard A. B., Phys. Rev., 94, 29 (1954).
14. Lidiard A. B., Phyl. Mag. 46, 1218 (1955).
15. Breckenridge R. G. J., Chem. Phys., 18, 913 (1950).

ДИСКУССИЯ

В. И. Оделевский (по докладам К. А. Водопьянова и В. В. Панченко).— С методической стороны результаты, изложенные в докладе К. А. Водопьянова, несколько уязвимы. Процесс адсорбции влаги идет довольно быстро, и при измерении «подсушенных образцов без откачки и без применения поглотителей влаги, действующих в ходе измерения, влага может исказить результаты измерения и имитировать эффект зависимости tg δ от энергии решетки (в действительности же играет роль гигроскопичность кристалла) нельзя также считать доказанным, что потери в электродах не оказывают влияния на результаты измерения.

К сожалению, в работе К. А. Водопьянова уделяется недостаточное внимание вопросу механизма исследуемых потерь в щелочно-галоидных кристаллах; типичные релаксационные потери при частотах $10^6 \div 10^7$ Hz должны развиваться при высоких температурах, поэтому вблизи комнатной температуры, в лучшем случае, наблюдается какой-то «хвост» релаксационного процесса.

В докладе В. В. Панченко весьма односторонне и неполно учтены опубликованные ранее исследования. Докладчик уделил внимание давно уже умершей «естественной смертью» концепции Мотта и Герни, а также классификации Сканави с разделением щелочно-галоидных кристаллов на искусственные группы, ныне утратившей значение; в то же время работ Толпыго и Оделевского, посвященных учету влияния деформации ионов на поляризуемость, докладчик совершенно не коснулся и не воспользовался их результатами.

Следует заметить, что при расчете температурного коэффициента диэлектрической проницаемости не обязательно производить очень сложные вычисления в духе продемонстрированных в работе К. Б. Толпыго (1950 г.): можно для упрощения ввести предположение, что влияние эффекта смятия не зависит от температуры, и тогда расчет становится несложным.

Использование при расчетах разного рода «подобранных» функций для энергии отталкивания, будь то борновская показательная функция или экспоненциальная, в ряде случаев эквивалентно дальней экстраполяции и потому нежелательно; лучше раскладывать выражение для энергии решетки в ряд Тейлора по смещениям, содержащий столько членов, сколько требуется по условиям задачи, и определять коэффициенты разложения из опытных данных, скажем, из зависимости объема от давления.

Если вычисляется температурный коэффициент емкости или коэффициент термического линейного расширения, то нужно учесть члены, содержащие вторые и третьи производные энергии по смещению (или объему).

Подобная методика расчета была использована, например, в книге Я. И. Френкеля (1924 г.), а также в моей статье (1950 г.).

В докладе совершенно не дается теоретической интерпретации эффекта резкого роста коэффициента расширения кристаллов вблизи температуры плавления, между тем объяснение этого явления дыркообразованием было дано уже довольно давно (см. расчеты Я. И. Френкеля в книге «Кинетическая теория жидкостей» (1945 г.)).

Если докладчик намеревается развивать свои исследования, то ему надлежало бы в дальнейшем уделить больше внимания теоретической базе.

И. Д. Фридберг.— В связи с имевшей место на протяжении ряда лет дискуссией о взаимосвязи энергии решетки и свойств диэлектрика, я прошу разрешения зачитать (по просьбе автора) некоторые соображения доцента Ленинградского университета С. М. Ария о проявлении взаимосвязи энергии решетки и свойств диэлектрика.

Большинство исследователей связывают как полупроводниковые, так и диэлектрические свойства твердых тел с природой и концентрацией дефектов в них.

Эта точка зрения основывается как на общетеоретических соображениях, согласно которым вакантные позиции, атомы в отличном от основной их массы состоянии (в частности, в отличном валентном состоянии), атомы, находящиеся в междуузлиях, и другие дефекты решетки должны обеспечивать возрастание электропроводности, а также и на большом количестве экспериментальных фактов, которые указывают на симбатность электропроводности, диэлектрических потерь и концентрации дефектов. Правда, эти экспериментальные факты не могут рассматриваться как прямые, непосредственные доказательства связи диэлектрических свойств с дефектами кристаллических структур. Однако абсолютное большинство закономерностей изменения электрических свойств твердых неметаллических тел может быть, хотя бы качественно, объяснено на основе признания связи их с дефектами решетки.

Сама постановка вопроса о том, связаны ли эти свойства с дефектами решетки, или они являются функцией характеристик идеального кристалла какого-то соединенения, представляется нам ошибочной.

Действительно, энергия образования дефекта в решетке конечна, соответственно вероятность его возникновения при любой температуре, отличной от абсолютного нуля, отлична от нуля, а следовательно, если кристаллическое вещество находится в состоянии термохимического равновесия, оно при температуре, близкой к абсолютному нулю, не может иметь идеальную решетку: в последней должна быть какая-то концентрация дефектов. Соответственно невозможно рассматривать такие свойства, как электрические свойства твердых тел, в отрыве от неизбежного наличия дефектов в них.

Вместе с тем совершенно естественно, что вероятность возникновения дефектов, а соответственно и их концентрация является функцией природы и состава твердого тела; поэтому нельзя рассматривать свойства материала в отрыве от свойств ненарушенной дефектами структуры данного вещества.

Необходимо, однако, с большой осторожностью подходить к поискам причинных (некорреляционных) связей между электрическими свойствами и характеристиками идеальных структур, так как многие из этих характеристик могут влиять на электрические свойства благодаря тому, что они относятся к числу факторов, влияющих на концентрацию дефектов.

Существует ряд работ, в которых отмечается связь одних свойств кристаллического вещества с другими их свойствами. Отмечалась, например, связь таких свойств, как удельный вес, температура плавления, коэффициент сжатия, с энергией решетки: при этом зачастую получаются плавные кривые в координатах: свойство — энергия решетки с той или иной общей тенденцией (к уменьшению или увеличению с увеличением энергии решетки).

Однако в большинстве случаев такие простые закономерности могут быть констатированы лишь для соединений элементов какой-либо определенной группы периодической системы; именно это обстоятельство и указывает на то, что наличие той или иной общей тенденции в изменении таких свойств с энергией решетки не является отражением наличия причинной связи. Все дело здесь, по-видимому, в том, что все свойства элементов изменяются в периодической системе закономерно (ибо периодическая система является естественной системой элементов), соответственно нередко наблюдается довольно простая корреляция между целым рядом свойств. Но это отнюдь не означает, что существует причинная связь между этими свойствами.

Совершенно ясно, например, что удельный вес не является непосредственной функцией величины энергии решетки. Однако если откладывать удельные веса KJ, KBr и KCl как функцию энергий их решеток, то получается ниспадающая кривая. Но это имеет место лишь по той причине, что атомные веса галогенов в этом направлении уменьшаются быстрее, чем размеры ионов.

Температура плавления кристаллического вещества — это температура, при которой находятся в равновесии кристаллическая и жидкая фазы. Соответственно, эта величина является функцией свойств как твердого, так и жидкого состояния. Термодинамические характеристики жидкого состояния в общем случае не находятся в непосредственной связи с энергией решетки этого соединения в кристаллическом состоянии, а следовательно, и температура плавления не может быть в общем случае простой функцией энергии решетки.

То же самое относится к таким свойствам, как электрическая прочность кристаллов. В этом случае можно построить достаточно закономерные кривые, откладывая электрическую прочность как функцию теплот сублимации, теплот образования или энергии решетки. Но это отнюдь не означает причинной связи между этими свойствами, а следовательно, весьма рискованно рассчитывать на возможность предсказания электрических свойств на основе подобных зависимостей. Вот те соображения, которые просил изложить С. М. Ария.

К этому я хотел бы добавить несколько замечаний по докладу К. А. Водопьянова. Физика диэлектриков изучает прежде всего не усредненное макроскопическое состояние вещества, а микроскопические его характеристики. К данным, характеризующим микросостояние диэлектрика, относятся, в частности, число релаксаторов (а оно, как справедливо здесь уже отмечали, на много порядков меньше, чем число частиц в единице объема), а также энергия образования дефекта в решетке. Известно немало примеров, когда, несмотря на высокую энергию решетки ионного диэлектрика, последний содержит большое число дефектов—пустых узлов, ионов другой зарядности и др., в особенности, когда та или иная кристаллическая фаза образует область гомогенности с фазами другого стехиометрического состава или когда возможны замедленные модификационные превращения. Такие диэлектрики неизбежно отличаются повышенной электропроводностью и большими диэлектрическими потерями.

Не только энергия образования решетки, но и другая фундаментальная термодинамическая функция — свободная энергия того или иного соединения не может быть однозначно связана с электрическими свойствами вещества. Действительно, свободная энергия зависит как от теплосодержания, так и от величины энтропии. Особое значение для нас имеет составляющая энтропии, обусловленная хаотическим движением частиц,— так называемая позиционная энтропия. С увеличением позиционной энтропии свободная энергия уменьшается, однако электропроводность и диэлектрические потери материала резко возрастают. В связи с указанным, когда мы рассматриваем не одну какую-либо группу щелочно-галоидных кристаллов (с одним и тем же катионом или одним и тем же анионом), а весь ряд таких кристаллов при самых различных сочетаниях участвующих ионов, однозначная корреляция между электрическими свойствами и энергией решетки не обнаруживается. В связи с указанным уместно напомнить замечание известного немецкого химика-теоретика Хюккеля, сделанное им по поводу концепции электроотрицательностей Паулинга *. «...В графическом изобра-

---

* **Hückel** W., Die chemische Bindung, J. praktische Chemie, 5 (4), 105, Dezember (1957).

жении электроотрицательностей, даваемом Паулингом, поражает взаимосвязь с группами и периодами периодической системы. Однако не стоит удивляться этому. Самые различные свойства аналогично построенных соединений закономерно изменяются внутри групп периодической системы, причем скачок при переходе от первого ко второму периоду особенно велик. Поэтому, когда свойства каким-либо образом используются в расчетах, то в конечном результате всегда должна обнаружиться качественно та же закономерность, если только приемы расчета не слишком нелепы».

К. А. Водопьянов.— При измерениях диэлектрических потерь в щелочно-галоидных кристаллах необходимо обращать особое внимание на чувствительность измерительной аппаратуры. В этом отношении обычный куметр не является подходящим прибором. При достаточно высоких частотах влияние влажности атмосферы, а также влияние вторичных эффектов, обусловленных наличием объемных зарядов и несовершенством контактов между электродами и образцами, сказывается значительно меньше, чем при низких частотах. Поэтому высокочастотные измерения необязательно проводить в вакууме. К сожалению, в работах, доложенных Н. П. Богородицким, В. В. Панченко и Б. Н. Мацонашвили, измерения диэлектрических потерь производились с помощью куметра. Актуальной задачей является разработка чувствительной аппаратуры для измерения диэлектрических потерь (с точностью до 10^{-5}) в широком диапазоне частот.

Вопрос о связи электрических свойств кристаллов с их физико-химическими характеристиками имеет весьма актуальное значение. Наличие этой связи установлено в ряде работ А. А. Воробьева и его сотрудников.

В настоящее время необходимо вести исследования как в направлении уточнения экспериментальных закономерностей (поскольку электрические свойства, и особенно электропроводность, могут сильно изменяться в зависимости от внешних и случайных факторов), так и в направлении развития теоретических представлений о связи электрических свойств с физико-химическими характеристиками кристаллов.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. Ц. ЛЯСТ

К ВОПРОСУ О РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ РУТИЛА И ПЕРОВСКИТА

1. Расчет релаксационной поляризации ионных кристаллов

Наличие релаксационной составляющей в поляризации ионных кристаллов свидетельствует о каких-то искажениях решетки; поэтому релаксирующие элементы, обусловливающие релаксационную составляющую, могут быть названы релаксирующими дефектами. Вне зависимости от вопроса о возможных механизмах поляризации релаксирующих дефектов, возникает также вопрос о методе расчета поляризации. В случае релаксационных процессов необходим статистический подход, привлечение которого к ионным кристаллам требует обобщения теории Кирквуда на сложную систему, состоящую из релаксирующих и упруго-поляризуемых элементов.

Релаксирующие дефекты удобно разбить на две группы.

1. Релаксирующие дефекты, размеры которых меньше межатомных расстояний; к этой группе можно частично отнести ионно-релаксационный механизм.

2. Релаксирующие дефекты, размеры которых больше расстояния между ближайшими ионами; к этой группе можно отнести механизм Брекенриджа и электронно-релаксационный механизм.

Релаксирующие дефекты несомненно искажают решетку, но мы ограничимся случаем, когда число дефектов мало, а искажения, возникающие в непосредственной близости от дефектов, несущественны. Релаксирующие дефекты будем изображать жесткими, свободно вращающимися диполями. Предположение о свободном вращении, принятое для удобства, не должно сказаться заметно на результатах. Так как частота поворота диполей намного меньше частоты колебаний ионов, то можно принять адиабатную гипотезу, согласно которой состояния ионов безынерционно следуют за состояниями диполей. Взаимодействие диполей с ионами решетки приводит к тому, что диполи поляризуют ионную решетку, а ионная решетка, в свою очередь, оказывает на диполи ориентирующее действие.

Расчет поляризации релаксирующих дефектов первой группы проведен в работе [1]. Для вычисления момента, индуцированного диполем в ионном окружении, диполь окружается сферой, вне которой среда рассматривается как непрерывный диэлектрик, диэлектрическая проницаемость которого соответствует чистому ионному кристаллу. Часть кристалла, расположенную внутри выделенной сферы, будем называть шаром B, в то время как весь образец назовем шаром A. При вычислении момента, индуцированного диполем в ионной решетке, можно не учитывать наличия других диполей, так как поляризация решетки носит линейный характер. Для определения момента, индуцированного диполем в шаре B, нужно вычислить поле, действующее на каждый ион шара со стороны диполя и поляризованных им других ионов шара:

$$E_{k\beta}^{(i)} = -\mathscr{E}_{k\beta\gamma}^{(i)} p_{\gamma} - \sum_{l=1}^{m} \sum_{j\,(\neq i)}^{I_l} \alpha_l \mathscr{E}_{kl\beta\gamma}^{(ij)} E_{l\gamma}^{(ij)}. \qquad (1)$$

Нижние индексы k и l обозначают сорт ионов, а верхние i, $j = 1, 2 \ldots I_l$ — номера ионов l-го сорта; β, γ — координатные индексы (по повторяющимся индексам подразумевается суммирование). Коэффициенты $\mathscr{E}^{(ij)}_{kl\beta\gamma}$ представляют собой тензоры диполь-дипольного взаимодействия между соответствующими ионами:

$$\mathscr{E}^{(ij)}_{kl\beta\gamma} = (R^{(ij)}_{kl})^{-5} \{(R^{(ij)}_{kl})^2 \delta_{\beta\gamma} - 3R^{(ij)}_{kl\beta} R^{(ij)}_{kl\gamma}\}; \quad \mathbf{R}^{(ij)}_{kl} = \mathbf{R}^{(i)}_{k} - \mathbf{R}^{(j)}_{l}, \tag{2}$$

где $\mathbf{R}$ — радиусы-векторы ионов. Тензоры $\mathscr{E}^{(j)}_{k\beta\gamma}$ соответствуют взаимодействию иона с диполем $\mathbf{p}$. Решение системы (1), выраженное через детерминанты, равно

$$E^{(i_0)}_{k_0\beta} = \frac{D^{(i_0)}_{k_0\beta_0\gamma_0}}{D'} p_{\gamma_0}; \tag{3}$$

$$| D' |_{qr} = \alpha_l \mathscr{E}^{(ij)}_{kl\beta\gamma} (1 - \delta_{ij}) + \delta_{ij} (1 - \delta_{\beta\gamma}); \tag{4}$$

$$q = 3 \sum_{n=1}^{k-1} I_n + 3(i-1) + \beta; \quad r = 3 \sum_{n=1}^{l-1} I_n + 3(j-1) + \gamma. \tag{4'}$$

В детерминанте $D^{(i_0)}_{k_0\beta_0\gamma_0}$ столбец с номером $r_0 = 3 \sum\limits_{n=1}^{k_0-1} I_n + 3(i_0 - 1) + \beta_0$ заменен на ряд значений $\mathscr{E}^{(i_0)}_{k\beta\gamma_0}$.

Зная поле (3), легко найти полный момент, который в случае изотропной решетки равен

$$M = (1 + A_1) M_{\text{д}}; \quad A_1 = \sum_{k=1}^{m} \sum_{i=1}^{I_k} \alpha_k \frac{D^{(i)}_k}{D'}. \tag{5}$$

Применяя к системе диполей уравнение Кирквуда и вычисляя момент, индуцированный диполем p в системе диполей шара A, получаем для случая $\varepsilon, \varepsilon_{\text{и}} \gg 1$ [1]

$$\varepsilon - \varepsilon_{\text{и}} = \frac{2\pi N_{\text{д}} p^2}{kT} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\text{п}}^{2}} (1 + A_1)\left(1 + \frac{\varepsilon_{\text{и}}}{\varepsilon} A_2\right)\left[1 - \frac{9}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{и}}} - \frac{1}{\varepsilon}\right)(1 + A_1)\right] \times$$
$$\times \left(1 + \frac{N_{\text{д}} p^2}{3kT} A_3\right). \tag{6}$$

Коэффициент A_2 характеризует поле, действующее на диполь со стороны решетки, поляризованной внешним полем:

$$A_2 = \sum_{k=1}^{m} \alpha_k C'_k, \tag{7}$$

где C'_k — структурные коэффициенты. Коэффициент A_3 характеризует момент $M_{\text{д}}$, индуцированный диполем p в системе диполей шара B:

$$\overline{M}_{\text{д}} = \left(1 + \frac{N_{\text{д}} p^2}{3kT} A_3\right) p; \quad A_3 = \frac{1}{N_l} \sum_{i=1}^{I_l} \frac{D^{(i)}_l}{D''_i}. \tag{8}$$

Выражение (8) получено в предположении, что релаксирующие дефекты образуются на месте ионов l-го сорта. Детерминант D''_i отличается от детерминанта (4) тем, что в нем отсутствуют члены, соответствующие взаимодействию i-го иона l-го сорта с другими ионами.

2. Ионно-релаксационная поляризация в решетке перовскита

Согласно предположению Сканави [2, 3], релаксационная поляризация в кристаллах со структурой рутила и перовскита обусловлена ионами титана, которые приобретают способность к релаксационному движению благодаря разрыхлению решетки примесными атомами. Для решения вопроса о том, могут ли релаксирующие ионы резко увеличить диэлектрическую проницаемость, необходимо найти коэффициенты A_1, A_2 и A_3. Мы определим их для решетки перовскита.

Ионы титана, не расположенные по соседству с примесными атомами, будем считать упруго связанными, причем число последних намного больше числа диполей. Ионы металла, под которыми подразумеваем ионы 2-й группы таблицы Менделеева, можно не учитывать, так как диполь-дипольное взаимодействие для ионов Me — Ti равно нулю, а для ионов Me — O оно мало.

Коэффициент (7) получается путем несложных вычислений [4]:

$$A_2 = \frac{0{,}438g\,(56{,}0g_2 + 21g)}{1 - 3{,}5\,(-0.20 + 5{,}3g_2 + 0{,}1g)}; \tag{9}$$

$$g = \frac{\alpha}{r^3}, \quad g_2 = \frac{\alpha_2}{r^3}, \tag{10}$$

где $r = a/2$ — половина постоянной решетки; α и α_2 — поляризуемость ионов кислорода и титана.

В случае решетки перовскита, как это нетрудно показать, все ионы поляризуются в одном направлении, поэтому при вычислении коэффициента A_1 можно ограничиться учетом одной составляющей поля и в дальнейшем под термином тензор взаимодействия подразумевать его компоненту ε_{zz}. Так как для полей (3), действующих на ионы кислорода, справедливы в силу симметрии равенства $E_1 = E_2$; $E_3 = E_4 = E_5 = E_6$ (рис. 1), то поля E_1 и E_3 определятся из системы

$$\begin{aligned} E_1 &= -\mathscr{E}_1 p - 4\alpha\mathscr{E}_{13}E_3, \\ E_3 &= -\mathscr{E}_3 p - 2\alpha\mathscr{E}_{31}E_1 - 2\alpha\mathscr{E}_{35}E_3, \end{aligned} \tag{11}$$

где $\mathscr{E}_1$, $\mathscr{E}_3$ — тензоры взаимодействия диполя с ионами кислорода; $\mathscr{E}_{13}$ и $\mathscr{E}_{35}$ — тензоры взаимодействия ионов кислорода, расположенных в одном октаэдре. В первом приближении относительно α/r^3 получаем

$$E_1 = -a_1 p = -\mathscr{E}_1\left(1 - \frac{\alpha}{2\sqrt{2}\,r^3}\right)p, \quad E_3 = -a_3 p = -\mathscr{E}_3\left(1 - \frac{\sqrt{2}\alpha}{r^3}\right). \tag{12}$$

При вычислении поля E^i действующего на i-й ион титана, необходимо учесть воздействие соседних I ионов кислорода. Для упрощения можно не учитывать взаимодействия ионов кислорода друг с другом в том случае, когда источник поля лежит вне данного октаэдра, поэтому систему из $I + 1$ уравнений можно разбить на две части:

$$\begin{aligned} E^i &= -\mathscr{E}_0^i p - \alpha\mathscr{E}_i^1 E_1 - \ldots - \alpha\mathscr{E}'_{I^*}E_{I^*} - \alpha a^i_{I^*+1}E_{I^*+1} - \ldots - \alpha a^i_I E_I; \\ E_j &= -a_j p - \alpha_2\mathscr{E}_j^i E^i \qquad (j = 1, 2, \ldots, I^*); \\ E_j &= -\mathscr{E}_j p - \alpha_2 a_j^i E^i \qquad (j = I^* + 1 \ldots, I), \end{aligned} \tag{13}$$

причем ионы $j = 1, 2, \ldots, I^*$ лежат в одном октаэдре с диполем **p**, а ионы $j = I^* + 1,\ I^* + 2, \ldots, I$ — в одном октаэдре с ионом титана. Через $\mathscr{E}_0^i$ обозначен тензор взаимодействия i-го иона титана с диполем, а через $\mathscr{E}_j^i$ — с ионом кислорода.

Детерминанты системы равны

$$D' = 1 - \alpha\alpha_2 \sum_{j=1}^{6} \alpha_j\mathscr{E}_j, \tag{14}$$

$$D^i = -\mathscr{E}_0^i + \alpha \sum_{j=1}^{I^*} a_j \mathscr{E}_j^i + \alpha \sum_{j=I^*+1}^{I} \mathscr{E}_j \mathscr{E}_j^i. \qquad (14')$$

При вычислении поля, действующего на ионы I и II (рис. 1), можно не учитывать воздействия других ионов титана. Вычислив поле, действующее на ионы I и II, легко определить поле, созданное этими ионами в месте расположения более отдаленных ионов:

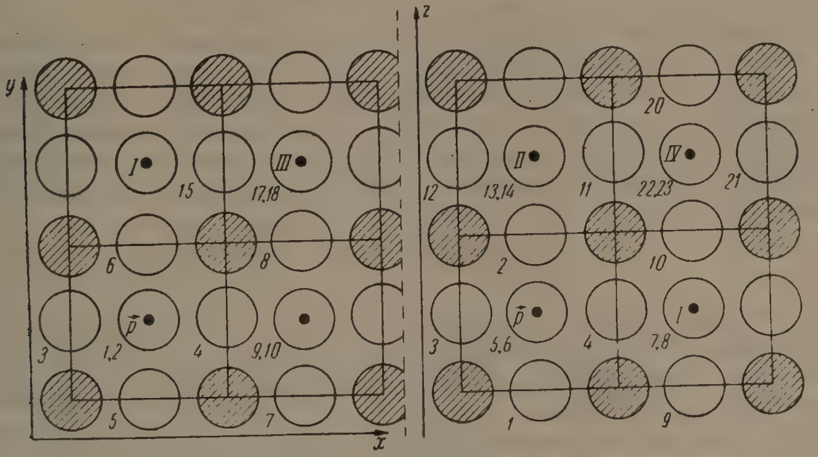


Рис. 1. Решетка перовскита. Светлые кружки — ионы кислорода; заштрихованные кружки — ионы металла; точки — ионы титана. Арабскими цифрами перенумерованы ионы кислорода, римскими — ионы титана. Симметрично расположенные ионы титана обозначены одинаковыми цифрами

$$E^i = \left(\frac{D^i}{D'} + \alpha_2 \sum_{i'} \frac{D^{ii'} D^i}{D'^2}\right) p \qquad (i' = \text{I или II}), \qquad (15)$$

Учитывая воздействие ближайших ионов титана, получаем (рис. 1):

$$E^I = \frac{D^I}{D'} p; \quad E^{II} = \frac{D^{II}}{D'} p; \qquad (16)$$

$$E^{III} = \frac{1}{D} \left\{ D^{III} + 2\alpha_2 \frac{\overline{(D^I)^2}}{D'} \right\} p; \quad E^{IV} = \frac{1}{D'} \left\{ D^{IV} + 2\alpha_2 \frac{D^I D^{II}}{D'} \right\} p. \qquad (16')$$

Определив значения тензоров $\mathscr{E}_j$, $\mathscr{E}_j^i$ и соответствующих им коэффициентов a_j, a_j^i (12), вычисляем детерминанты (14):

$$\sum_{j=1}^{6} a_j \mathscr{E}_j = \frac{12}{r^6} (1 - 0{,}7\, g), \qquad (17)$$

$$D' = 1 - 12\, g g_2 (1 - 0{,}7\, g); \qquad (17')$$

$$D^I = \frac{1}{r^3} (-0{,}125 + 1{,}1\, g - 1{,}15\, g^2); \quad D^{II} = \frac{1}{r^3} (0{,}25 + 3{,}0\, g - 1{,}25\, g^2), \qquad (18)$$

$$D^{III} = \frac{1}{r^3} (-0{,}044 + 0{,}28\, g - 0{,}3\, g^2); \quad D^{IV} = \frac{1}{r^3} (0{,}022 - 0{,}44\, g + 0{,}22\, g^2). \qquad (18')$$

Просуммировав по ионам титана I — IV и по ионам кислорода одного октаэдра, получаем

$$A_1 = \frac{g_2}{1 - 12\, g g_2 (1 - 0{,}7\, g)} \left\{ 8{,}0\, g - 6{,}5\, g^2 + \frac{g_2 (-0{,}38 - 3{,}8\, g + 62\, g^2)}{1 - 12\, g g_2 (1 - 0{,}7\, g)} \right\} + 4{,}2\, g^2, \qquad (19)$$

причем $4{,}2\, g^2$ соответствует вкладу ионов кислорода.

Легко показать, что в нашем случае детерминант $D_i^{\mathrm{II}} = 1$; поэтому из сравнения выражений (5) и (8) следует, что коэффициент (19), за вычетом $4{,}2\,g^2$, равен $\alpha_2 N_l A_3/D'$, откуда

$$A_3 = 64\,g - 52\,g^2 + \frac{8\,g_2(-0{,}38 - 3{,}8\,g + 62\,g^2)}{1 - 12\,gg_2\,(1 - 0{,}7\,g)}. \qquad (20)$$

Для поляризуемостей ионов примем значения $\alpha = 3\cdot 10^{-24}$ и $\alpha_2 = 1{,}0\cdot 10^{-24}$ см^3. Так как у $SrTiO_3$ $2r = 3{,}9\cdot 10^{-8}$ см, то коэффициенты (10) равны $g = 0{,}42$ и $g_2 = 0{,}14$. Из выражений (9), (19), (21) и (17′) находим $A_2 = 12{,}2$; $A_1 = 3{,}8$; $A_3 = 63$; $D' = 0{,}5$. Полагая число релаксирующих дефектов равным $N_g = 9\cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ [3], значение диэлектрической проницаемости ионной решетки $\varepsilon_и = 100$, а образца $\varepsilon = 1000$, получаем из уравнения (6):

$$\frac{p^2}{3kT} = 1{,}4\cdot 10^{-22};$$

при $T = 300°$ K p имеет значение $4{,}2\cdot 10^{-18}$ ед. CGSE, что соответствует смещению иона Ti^{4+} на расстояние $z = 0{,}22\cdot 10^{-8}$ *см*. Расчет, проведенный без учета взаимодействия ионов кислорода друг с другом [4], дает примерно такой же результат.

Проведенный расчет основывается на предположении о возможности существования релаксирующих ионов титана в решетке перовскита. Это предположение желательно обосновать с молекулярной точки зрения. Вопрос о характере движения иона титана существен и для молекулярных теорий сегнетоэлектричества. Мы будем исходить из чисто ионной модели решетки и в качестве основной предпосылки примем предположение о том, что в решетке титаната бария пространство внутри кислородного октаэдра больше объема иона титана [5]. Смещение иона титана z будем предполагать малым, а его собственную электронную поляризуемость учитывать не будем.

Действующие на ион титана силы можно разбить на три части: F_1 — кулоновскую силу, F_2 — силу близкодействующего взаимодействия и F_3 — силу, обусловленную реактивным полем, возникающим благодаря поляризации окружающих ионов при смещении иона титана.

При наличии центра симметрии энергию кулоновского взаимодействия можно выразить через тензоры $\mathcal{E}$:

$$U_1 = -\frac{1}{2}q_0 z^2 \sum_{k=1}^{m} q_k \sum_{i=1}^{I_k} \mathcal{E}_k^i. \qquad (21)$$

Так как тензоры взаимодействия Ti — Ba равны нулю, а сумма тензоров взаимодействия Ti — O по всем ионам октаэдра тоже равна нулю, то энергию кулоновского взаимодействия можно отбросить ($U_1 = 0$). Не детализируя силы близкодействия, мы примем, что эти силы начинают проявляться лишь при смещениях иона титана на расстояния, превышающие разность между полусуммой радиусов ионов Ba^{2+} и O^{2-} и радиусом Ti^{4+}. Для $BaTiO_3$ эта разность равна $d = 0{,}03$ Å [5]. При $z > d$ силу F_2 будем считать упругой:

$$F_2 = \begin{cases} 0, & z \leqslant d \\ -c\,(z - d), & z > d. \end{cases} \qquad (22)$$

При смещении иона титана ионы кислорода поляризуются и приобретают момент $-\alpha a_j qz$, в результате чего на ион титана будет действовать реактивная сила, равная, согласно (17),

$$F_3 = bz; \quad b = \frac{12\,q^2}{r^3}\,g\,(1 - 0{,}7\,g). \qquad (23)$$

Из соотношений (22) и (23) получаем выражение для полной энергии:

$$U = \begin{cases} -\frac{1}{2} bz^2, & z \leqslant d \\ \frac{1}{2} c (z-d)^2 - \frac{1}{2} bz^2, & z > d. \end{cases} \tag{24}$$

Как видно из полученного выражения, ионы титана обладают шестью положениями равновесия, разделенных барьерами:

$$\Delta U = \frac{1}{2} d^2 \frac{bc}{c-b} = \frac{6 (qd)^2 (1 - 0{,}7\, g)\, g}{r^3} \tag{25}$$

(последнее для $c \gg b$). Движение должно носить характер релаксационный, если $\Delta U \gg kT$, и характер ангармонических колебаний, если $\Delta U \ll kT$. Для $BaTiO_3$ $\Delta U = 7{,}3 \cdot 10^{-14}$ эрг. Условие $\Delta U = kT$ выполняется при $T = 520°$ K, что совпадает по порядку величины с температурой точки Кюри ($T_C = 400°$ K) (рис. 2).

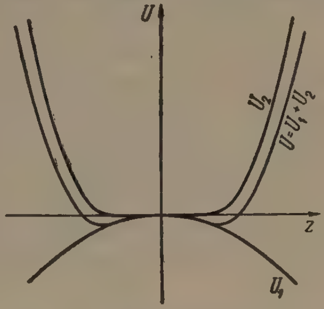


Рис. 2. Рельеф потенциальной ямы иона титана

Расчет энергии ионов в решетке титаната бария был проведен в работе [6], согласно которой ион титана не может совершать релаксационное движение. Такое расхождение с нашими результатами обусловлено тем, что в работе [6] энергия, обусловленная реактивным полем, получалась порядка z^4.

Появление релаксирующих ионов в несегнетоэлектрическом кристалле при внесении в него примесей можно объяснить на основе полученных результатов. Рассмотрим, например, решетку $SrTiO_3$ с примесью Bi. Если ионы Bi образуют раствор замещения [3], то в кристалле появляются вакансии ионов стронция. В ячейке с вакансией Sr должно произойти расширение кислородного октаэдра, в результате чего ион титана может приобрести способность к релаксационному движению. Расширение кислородного октаэдра может быть вызвано и какими-то другими видами дефектов.

3. Механизм Брекенриджа и электронно-релаксационный механизм

В механизме Брекенриджа [7] релаксационная поляризация обусловлена диполями, образовавшимися в результате ассоциации двух противоположно заряженных дефектов. Дефектные ионы или их вакансии могут занимать в ячейке определенные положения; поэтому получившиеся релаксирующие дефекты можно отнести ко второй группе, когда размеры диполей превосходят межатомные расстояния.

Расчет поляризации будем проводить так же, как и в случае точечных диполей. Система уравнений (1) сохраняет свой вид с той только разницей, что момент p заменяется на заряд q, а тензоры $\mathscr{E}^{(i)}_{k\beta\gamma}$ — на векторы $\vec{\mathscr{E}}^{(i)}_k$:

$$\vec{\mathscr{E}}^{(i)}_k = \frac{\mathbf{R}^{(i)}_{1k}}{\left(R^{(i)}_{1k}\right)^2} - \frac{\mathbf{R}^{(i)}_{2k}}{\left(R^{(i)}_{2k}\right)^2}, \tag{26}$$

где $\mathbf{R}^{(i)}_{1k}$ и $\mathbf{R}^{(i)}_{2k}$ — радиусы-векторы, проведенные к i-му иону k-го сорта от полюсов диполя. При изменении ориентации диполя $\vec{\mathscr{E}}^{(i)}_k$ меняют свое значение, однако это не существенно в том случае, когда решетка изотропна или когда возможные ориентации диполя соответствуют симметрии решетки. Индуцированный момент будет равняться

$$\mathbf{M} = (\mathbf{d} + \mathbf{A}_1)\, q, \qquad \mathbf{A}_1 = \sum_{k=1}^{m} \sum_{i=1}^{I_k} \alpha_k \frac{\mathbf{D}^{(i)}_k}{D'}, \qquad (27$$

причем $D_k^{(i)}$ получается из детерминанта D' заменой соответствующего столбца на ряд значений (26). Вводить в качестве параметра $p = qd$ неудобно, поскольку последний нельзя определить независимо от векторов $\mathscr{E}_k^{(i)}$. Если поворот диполя соответствует переходу одного из составляющих его ионов в положение, симметричное предыдущему, то отличие внутреннего поля от среднего учитывать не нужно, и уравнение (6) принимает вид

$$\varepsilon - \varepsilon_и = \tag{28}$$

$$= \frac{4\pi N_д q^2}{kT} \frac{\varepsilon_и (\varepsilon + 2)(d + A_1)}{(2\varepsilon_и + 1)(\varepsilon_и + 2)} \left[d - \left(\frac{9\varepsilon_и}{(2\varepsilon_и + 1)(\varepsilon_и + 2)} - \frac{9\varepsilon}{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon + 2)} \right)(d + A_1) \right].$$

В (28) не учтено взаимодействие диполей друг с другом. Уравнение (28) годится также для расчета релаксационной поляризации кристаллогидратов [8]. С точки зрения принятых моделей электронно-релаксационный механизм [9] отвечает диполю с двумя противоположными положениями равновесия. Если действующее на электрон внутреннее поле в обоих положениях одинаково, то справедливо уравнение (28). В противном случае расчет значительно усложняется.

В простейшем случае электронная релаксация будет иметь место, если имеются два состояния с одинаковой энергией, расположенные на достаточно близком расстоянии друг от друга, но не в такой степени, чтобы перекрывались их волновые функции ψ'_0 и ψ''_0:

$$I_0 = \int \psi'_0 \psi''_0 \, dx = 0. \tag{29}$$

Релаксационный переход из состояния ψ'_0 в ψ''_0 может произойти через перекрывающиеся возбужденные состояния ψ_n. Переход в возбужденное состояние соответствует явлению поляризации, а не проводимости, в том случае, когда энергия возбужденных состояний не слишком близка к нижней границе зоны проводимости $E_{пр}$ ($E_{пр} - E_n \gg kT$) и если плотность диполей не столь велика, что их возбужденные состояния перекрываются:

$$\int \psi_n^i \psi_n^j \, dx = \delta_{ij}; \quad N_д v \ll 1 \tag{30}$$

(v — объем области, в которой ψ_n отлично от нуля). Одновременное выполнение условий (29) и (30) затруднительно. Существенно также отметить, что, применяя обычную формулу для времени релаксации:

$$\frac{1}{\tau} = 2\nu \exp\left\{ -\frac{E_n - E_0}{kT} \right\}, \tag{31}$$

под частотой ν нужно понимать частоту колебаний ионной решетки, а не самого электрона. Данное утверждение справедливо не только для квантовой системы, а во всех случаях, когда частота колебаний частицы намного превышает частоту колебаний ее окружения, так как именно последняя определяет скорость изменения энергии частицы. Для квантовой системы, строго говоря, формула (31) не годится. Однако в том случае, когда число возбужденных уровней велико и они располагаются достаточно густо, формула (31) должна давать правильный порядок величины τ.

Цитированная литература

1. Ляст И. Ц., Физика твердого тела, **2**, *6* (1960.
2. Сканави Г. И., Матвеева Е. Н., Ж. эксперим. и теор. физ., **30**, 1047 (1956).
3. Сканави Г. И., Ксендзов Я. М., Тригубенко В. А., Прохватилов В. Г., Ж. эксперим. и теор. физ., **33**, 320 (1957).
4. Ляст И. Ц., Физика твердого тела, **2**, *6* (1960).
5. Ржанов А. В., Успехи физ. наук, **38**, 461 (1949).
6. Сыркин Л. Н., Кристаллография, **1**, 274 (1956).
7. Brecenridge R. G., J. Chem. Phys., **16**, 959 (1948).
8. Ляст И. Ц., Ж. техн. физ., **26**, 2293 (1956); Ляст И. Ц., Изв. АН СССР. Сер физ., **22**, 276 (1958).
9. Богородицкий Н. П., Фридберг И. Д., Цветков Н. М., Ж техн. физ., **26**, 1890 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

К. Б. ТОЛПЫГО

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ С ДЕФОРМИРУЕМЫМИ ИОНАМИ К РАССМОТРЕНИЮ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

1. Потенциальная энергия кристалла

Решение большого количества задач теории твердого тела требует знания собственных частот и амплитуд колебаний кристаллической решетки. Это позволяет явно ввести нормальные координаты кристалла и записать гамильтониан их взаимодействия с любыми внешними полями, электронами и т. д. Для NaCl [1], KCl [2], алмаза [3], Si и Ge [4] расчет частот, согласно старым работам Борна [5], основывался на представлении о потенциальной энергии кристалла U, равной сумме энергий взаимодействий всех паров ионов:

$$U=\frac{1}{2}\sum_{ss'll'}\varphi_{ss'}(\mathbf{R}_{ss'}^{l-l'}), \tag{1}$$

$\mathbf{R}_{ss'}^{l-l'}=\mathbf{R}_s^l-\mathbf{R}_{s'}^{l'}$ — радиус-вектор, соединяющий s-ый атом l-ой ячейки с s'-ым атомом l'-ой ячейки. Для ионных кристаллов $\varphi_{ss'}$ слагается из кулоновских, обменных и вандерваальсовских сил. Первые учитываются для всех расстояний $\mathbf{R}_{ss'}^{ll'}$, а вторые и третьи — только для ближайших соседей и предполагаются центральными.

В [6] автор подчеркнул, что непоследовательно игнорировать поляризуемость ионов, потому что дипольные моменты электронных оболочек $\mathbf{P}_s^l$, а следовательно, и вызванные ими поля—того же порядка, что и дипольные моменты $\mathbf{p}_s^l=e_s\mathbf{u}_s^l$ и поля, возникающие при смещениях ядер. В [6] теория колебаний ионных кристаллов основывалась на введении потенциальной энергии U, являющейся функцией координат $\mathbf{R}_s^l$ и дипольных моментов $\mathbf{P}_s^l$ всех ионов:

$$U=\frac{1}{2}\sum_{ss'll'}\varphi_{ss'}(\mathbf{R}_s^l\mathbf{P}_s^l\mathbf{R}_{s'}^{l'}\mathbf{P}_{s'}^{l'}). \tag{2}$$

Форма $\varphi_{ss'}$ определялась из рассмотрения одной пары ионов, что было непоследовательно. В следующих работах [7, 8] автор получил U из расчета энергии всех электронов кристалла в адиабатическом приближении.

Волновая функция электронов для произвольных малых смещений всех ядер $\mathbf{u}_s^l=\mathbf{R}_s^l-\mathbf{r}_s^l$ ($\mathbf{r}_s^l$ — положение ${}^{l}_{s}$-го узла) апроксимировалась антисимметризованным произведением ψ-функций отдельных ионов.

$$\Psi=Ac\prod_{sl}\psi_s^l(\vec{\rho}_{sn_s}^{\,l}\ldots\mathbf{R}_s^l), \tag{3}$$

где $\vec{\rho}_{sn_s}^{\,l}$ — радиус-вектор и спин n_s-го электрона ${}^{l}_{s}$-ого иона; ψ_s^l полагалась мало отличающейся от ψ-функции изолированного иона ψ_{s0}:

$$\psi_s^l = \psi_{s0} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{si}^l \psi_{si} (\vec{\rho}^{\,l}_{sn_s} \ldots \mathbf{R}_s^l); \quad |c_{si}^l| \ll 1; \tag{4}$$

ψ_{si} — возбужденные состояния s-го иона.

Параметры апроксимации c_{si}^l определялись из вариационного принципа — минимума среднего гамильтониана кристалла $\hat{H}$:

$$\min \overline{H} = \min \int \Psi^* \hat{H} \, \Psi \, d\tau \tag{5}$$

при произвольных факсированных дипольных моментах $\mathbf{P}_s^l$:

$$\mathbf{P}_s^l = -e \sum_{n_s=1}^{N_s} \int \vec{\rho}^{\,l}_{sn_s} \, |\psi_s^l|^2 \, d\tau_s^l; \tag{6}$$

при этом в главных членах гамильтониана сохранялись $(c_{si}^l)^2$, а во второстепенных — только c_{si}^l. Искомая потенциальная энергия $U(\mathbf{R}_s^l \ldots \mathbf{P}_s^l)$ отождествлялась с $\min \overline{H}$. Так как истинное состояние электронов должно определяться абсолютным, а не относительным минимумом $\overline{H}$, то $\mathbf{P}_s^l$ нужно находить из условия минимума $U = U^0$ в отсутствие внешнего поля и из условия минимума $U = U^0 - \sum\limits_{sl} \mathbf{E}^0(\mathbf{R}_s^l) \mathbf{P}_s^l$ при наличии внешнего поля $\mathbf{E}^0(\mathbf{r})$:

$$\frac{\partial U^0}{\partial \mathbf{P}_s^l} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial U^0}{\partial \mathbf{P}_s^l} - \mathbf{E}^0(\mathbf{R}_s^2) = 0. \tag{7}$$

После исключения $\mathbf{P}_s^l$ из (7) U^0 в гармоническом приближении распадается только на сумму членов [9], каждый из которых зависит от смещений не более чем двух ядер, в полном согласии с более общей теорией Борна [10]; однако отдельные члены $\sim \mathbf{u}_s^l \mathbf{u}_{s'}^{l'}$ не имеют уже смысла энергии взаимодействия атомов. Это особенно ясно видно на примере гомеополярных кристаллов, где такая теория естественным образом объясняет наличие «дальнодействующих сил» [11] (т. е. членов $\sim \mathbf{u}_s^l \mathbf{u}_{s'}^{l'}$ при больших $\mathbf{R}_{ss'}^{ll'}$), которые не могли бы возникнуть только при обменном взаимодействии нейтральных атомов, но необходимы для согласия теории с опытом [4].

В указанном приближении выражение для $U^0(\mathbf{R}_s^l \ldots \mathbf{P}_s^l)$ содержит:

1) кулоновское взаимодействие ионов, рассматриваемых как точечные заряды и диполи;

2) поправки к кулоновскому взаимодействию на неточечность ионов и обменное взаимодействие ионов в состояниях ψ_{s0} $u_{12}(r)$ (эти силы центральны и существенны только для ближайших соседей);

3) поляризационную энергию $(\mathbf{P}_s^l)^2/2\alpha_s$ (α_s — поляризуемость s-го иона);

4) так называемое обменно-дипольное взаимодействие $\sum\limits_{s} \mathbf{P}_s^l \vec{\beta}_{ss'}(\mathbf{R}_{ss'}^{ll'})$, описывающее изменение обменной энергии благодаря поляризации ионов;

5) деформационные члены U_1, возникающие из-за взаимного деформирующего действия ионов; они имеют порядок c_{si}^l по отношению к членам п. 2, зависят каждый от координат трех соседних ионов и в гармоническом приближении дают нецентральные силы. В [6] они не фигурировали.

В гармоническом приближении

$$U^0 = \sum_{sl}\left\{\frac{(P^l_s)^2}{2\alpha_s} + \sum_{s'l'}^{(n)} \mathbf{P}^l_s\left[(\mathbf{u}^l_s - \mathbf{u}^{l'}_{s'})\,\frac{\beta_{ss'}(r)}{r} + \mathbf{r}\,(\mathbf{u}^l_s - \mathbf{u}^{l'}_{s'})\mathbf{r}\,\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\frac{\beta_{ss'}(r)}{r}\right]_{r=r^{l-l'}_{ss'}} + \right.$$

$$+\frac{1}{4}\sum_{s'l'}^{(n)}\left[f_{ss'}(\mathbf{u}^l_s - \mathbf{u}^{l'}_{s'})^2 + \frac{d_{ss'}}{|r^{ll'}_{ss'}|^2}\langle(\mathbf{u}^l_s - \mathbf{u}^{l'}_{s'})^2\cdot\mathbf{r}^{ll'}_{ss'}\rangle^2\right] +$$

$$\left. + \frac{1}{2}\sum_{s'l'}\left[\frac{(\mathbf{p}^l_s + \mathbf{P}^l_s)(\mathbf{p}^{l'}_{s'} + \mathbf{P}^{l'}_{s'})}{|r^{ll'}_{ss'}|^3} - \frac{3(\mathbf{p}^l_s + \mathbf{P}^l_s)\cdot\mathbf{r}^{ll'}_{ss'}\,(\mathbf{p}^{l'}_{s'} + \mathbf{P}^{l'}_{s'})\cdot\mathbf{r}^{ll'}_{ss'}}{|r^{ll'}_{ss'}|^5}\right]\right\}. \qquad (8)$$

При учете сил пп. 2 и 5 коэффициенты $f_{ss'}$ и $d_{ss'}$ независимы. Если же членами п. 5 пренебречь, то

$$f_{12} = \frac{1}{r}\frac{du_{12}(r)}{dr}\bigg|_{r=r^{ll'}_{1s}};\quad d_{12} = \left\{-\frac{1}{r}\frac{du_{12}(r)}{dr} + \frac{d^2u_{12}(r)}{dr^2}\right\}_{r=r^{ll'}_{12}} \qquad (9)$$

(символ $\sum\limits_{s'l'}^{(n)}$ означает суммирование по n ближайшим соседям иона $\binom{l}{s}$).

Мы рассмотрим гармонические колебания решетки типа NaCl и CsCl для предельно длинных волн, определим параметры теории и сравним ее с опытом.

2. Уравнения колебаний кристаллов, представленные в виде разложения по степеням a/λ

Уравнения собственных колебаний кристаллов

$$m_s\ddot{u}^l_{sx} = -\frac{\partial U^0}{\partial u^l_{sx}};\quad 0 = -\frac{\partial U^0}{\partial P^l_{sx}} \qquad (10)$$

решаются путем подстановки

$$p^l_{sx} = p_{sx}e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}^l_s};\quad P^l_{sx} = P_{sx}e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{r}^l_s}. \qquad (11)$$

Электрическое поле системы диполей (11) вычислялось по методу Эвальда [12]. После этого уравнение (10) разлагалось по степеням безразмерного волнового вектора $\mathbf{k} = a\mathbf{K}$ (a — расстояние между ближайшими ионами вдоль ребра куба) до членов $\sim k^2$. Для решетки типа NaCl уравнения (10) при этом приобретают вид

$$\mu_s\mathbf{p}_s\Omega^2 = -\frac{2\pi}{3}\,\mathbf{P} + 2\pi\,\frac{(\mathbf{P}\mathbf{k})\,\mathbf{k} - \mathbf{P}\Omega^2/M}{k^2 - \Omega^2/M} + \mathscr{E}(\mathbf{p}_s + \mathbf{P}_s, \mathbf{k}) +$$

$$+ \mathscr{E}'(\mathbf{p}_{3-s} + \mathbf{P}_{3-s}, \mathbf{k}) + H\mathbf{p}_{3-s}k^2 + G(\mathbf{p}_s + \mathbf{p}_{3-s}) - (\tfrac{1}{2}G + 3H)\,\mathbf{p}_{3-s};\ \mathbf{kk} +$$

$$+ g\mathbf{P}_2 + \delta_{s1}\left[h\mathbf{P}_2k^2 - \left(\frac{1}{2}g + 3h\right)\mathbf{P}_2;\ \mathbf{kk}\right]; \qquad (12)$$

$$O = \frac{\mathbf{P}_s}{A_s} - \frac{2\pi}{3}\,\mathbf{P} + 2\pi\,\frac{(\mathbf{P}\mathbf{k})\,\mathbf{k} - \mathbf{P}\Omega^2/M}{k^2 - \Omega^2/M} + \mathscr{E}(\mathbf{p}_s + \mathbf{P}_s, \mathbf{k}) + \mathscr{E}'(\mathbf{p}_{3-s} + \mathbf{P}_{3-s}, \mathbf{k}) +$$

$$+ \delta_{s2}\left[g(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) + h\,\mathbf{p}_1k^2 - \left(\frac{1}{2}g + 3h\right)\mathbf{p}_1;\ \mathbf{kk}\right]. \qquad (13)$$

Здесь $\mu_s = \frac{m_s}{\mu}$ — безразмерные массы; $\mu = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}$; $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$ — суммарная амплитуда дипольного момента ячейки; $A_s = \frac{2\alpha_s}{\Delta}$ — безразмерная поляризуемость s-го иона; Δ — объем ячейки ($2a^3$ для

NaCl); r_0 — расстояние между ближайшими ионами ($r_0 = a$ для NaCl);

$$h = -\frac{\Delta}{2e_1 r_0}\beta_{21}(r_0); \quad g = \frac{n}{6}\frac{\Delta}{e_1}\frac{d\beta_{21}(r)}{dr}\bigg|_{r=r_0} - 4h;$$

$$H = -\frac{\Delta}{2e_1^2}f_{12}; \; G = \frac{n}{6}\cdot\frac{\Delta}{e_1^2}(d_{12} + f_{12}); \; \Omega^2 = \frac{\mu\Delta}{2e_1^2}\omega^2;$$

$$M = \frac{\mu c^2 \Delta}{2a^2 e_s^2} \sim 10^9 \div 10^{11}. \tag{14}$$

Ввиду значительно большей деформируемости аниона мы пренебрегли величинами β_{12} в сравнении с величинами β_{21}. Это дает преимущество по сравнению с другим предельным случаем $\beta_{12} = -\beta_{21}$ [6]. Член Ω^2/M появляется только при учете запаздывания в электростатическом взаимодействии и должен сохраняться только для длин волн колебаний $\frac{2\pi}{|K|}$, сравнимых с длиной волны света той же частоты ω, $\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega}$:

$$\mathscr{E}_{\mathrm{NaCl}}(\mathbf{p}, \mathbf{k}) = 0{,}2371\,\mathbf{p}k^2 - 0{,}2900\,(\mathbf{pk})\,\mathbf{k} - 0{,}4213\,\mathbf{p};\ \mathbf{kk}; \tag{15}$$

$$\mathscr{E}'_{\mathrm{NaCl}}(\mathbf{p}, \mathbf{k}) = -0{,}4020\,\mathbf{p}k^2 - 0{,}9856\,(\mathbf{pk})\,\mathbf{k} + 2{,}191\,\mathbf{p};\ \mathbf{kk},$$

где $\mathbf{p}_1$; $\mathbf{kk}$ означает вектор $\mathbf{e}_x p_x k_x^2 + \mathbf{e}_y p_y k_y^2 + \mathbf{e}_z p_z k_z^2$. Квадратичным по $\mathbf{k}$ разложением можно пользоваться при $k^2 \leqslant 1$.

Для кристаллов типа CsCl уравнения колебаний совершенно аналогичны (12) и (13), но

$$\mathscr{E}_{\mathrm{CsCl}}(\mathbf{p},\mathbf{k}) = -0{,}0824\,\mathbf{p}k^2 - 0{,}6377\,(\mathbf{p},\mathbf{k})\,\mathbf{k} + 0{,}8850\,\mathbf{p};\ \mathbf{kk};$$

$$\mathscr{E}'_{\mathrm{CsCl}}(\mathbf{p},\mathbf{k}) = 0{,}2680\,\mathbf{p}k^2 + 0{,}4024\,(\mathbf{pk})\,\mathbf{k} - 1{,}2065\,\mathbf{p};\ \mathbf{kk}. \tag{16}$$

Кроме того, члены, содержащие G, H, g и h, имеют несколько другой вид: в уравнении (12) должно стоять

$$G(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) - \frac{1}{8}G\mathbf{p}_{3-s}k^2 - \left(\frac{1}{4}G + 2H\right)[(\mathbf{p}_{3-s}, \mathbf{k})\,\mathbf{k} - \mathbf{p}_{3-s};\ \mathbf{kk}] +$$

$$+ g\mathbf{P}_2 - \delta_{s1}\left\{\frac{1}{8}g\mathbf{P}_2k^2 + \left(\frac{1}{4}g + 2h\right)[(\mathbf{p}_2\mathbf{k})\,\mathbf{k} - \mathbf{P}_2;\ \mathbf{kk}]\right\}, \tag{17}$$

а в уравнении (13)

$$\delta_{s2}\left\{g(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) - \frac{1}{8}g\mathbf{p}_1\mathbf{k}^2 - \left(\frac{1}{4}g + 2h\right)[(\mathbf{p}_1, \mathbf{k})\,\mathbf{k} - \mathbf{p}_1,\ \mathbf{kk}]\right\}. \tag{18}$$

В следующих разделах будет проведено решение уравнений (12) и (13) методом последовательных приближений — путем разложения по степеням $\mathbf{k}$.

3. Оптические колебания кристаллов. Определение параметров теории

Положим

$$\Omega^2 = \Omega_0^2 + k^2\Omega_2^2 + \ldots; \; \mathbf{p}_s = \mathbf{p}_s^0 + \mathbf{k}^2\mathbf{p}_s^{(2)} + \ldots; \; \mathbf{P}_s = \mathbf{P}_s^0 + \mathbf{k}^2\mathbf{P}_s^{(2)} + \ldots. \tag{19}$$

В нулевом приближении по $\mathbf{k}$ уравнения для обоих типов решеток имеют одинаковый вид:

$$\mu_s\mathbf{p}_s^0\Omega_0^2 = -\frac{2\pi}{3}\mathbf{P}^0 + 2\pi\frac{(\mathbf{P}^0\mathbf{s})\mathbf{s} - \mathbf{P}^0/n^2}{1 - 1/n^2} + g\mathbf{P}_2^0 + G(\mathbf{p}_1^0 + \mathbf{p}_2^0); \; s = 1, 2, \ldots$$

$$O = \frac{\mathbf{P}_s^0}{A_s} - \frac{2\pi}{3}\mathbf{P}^0 + 2\pi\frac{(P^0\mathbf{s})\mathbf{s} - \mathbf{P}^0/n^2}{1 - 1/n^2} + \delta_{s2}g(\mathbf{p}_1^0 + \mathbf{p}_2^0); \tag{20}$$

$n=\sqrt{k^2M/\Omega_0^2}=\frac{kc}{\omega}$ — показатель преломления волны; $\mathbf{s}=\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}$ — орт волнового вектора.

Из первой пары уравнений (20) выводятся обычные условия для колебаний: оптических $\Omega_0^2 \neq 0$; $\mu_1\mathbf{p}_1^0-\mu_2\mathbf{p}_2^0=0$ и акустических $\Omega_0^2=0$; $\mathbf{p}_2^0=-\mathbf{p}_1^0$; $\mathbf{P}_s^0=0$.
Для первых условие разрешимости системы (20) есть

$$\left[\left(1-\frac{2\pi}{3}A\right)(G-A_2g^2-\Omega_0^2)-\frac{2\pi}{3}\beta^2\right]\mathbf{P}+$$
$$+2\pi\left[A(G-A_2g^2-\Omega_0^2)+\beta^2\right]\frac{(\mathbf{P}^0\mathbf{s})\,\mathbf{s}-\mathbf{P}^0/n^2}{1-1/n^2}=0, \tag{21}$$

где $A=A_1+A_2$; $\beta=1-A_2g$.

Таким образом, возможны продольные колебания $\mathbf{P}^0 \parallel \mathbf{k}$ с

$$\Omega_0^2=\Omega_{11}^2=G-A_2g^2+\frac{4\pi}{3}\frac{\beta^2}{1+(4\pi/3)A} \tag{22}$$

и поперечные $(\mathbf{P}^0\mathbf{k})=0$. Для последних уравнение (21) удобно решать относительно n^2. В результате

$$n^2=\frac{1+\frac{4\pi}{3}A}{1+\frac{2\pi}{3}A}+\frac{2\pi\beta^2}{\left(1-\frac{2\pi}{3}A\right)^2}:(\Omega_g^2-\Omega_0^2), \tag{23}$$

где

$$\Omega_g^2=G-A_2g^2-\frac{\frac{2\pi}{3}\beta^2}{1-\frac{2\pi}{3}A}.$$

Формула (23) совпадает с обычной дисперсионной формулой

$$n^2=n_0^2+\frac{(\varepsilon-n_0^2)\,\omega_g^2}{\omega_g^2-\omega^2}, \tag{24}$$

а Ω_g есть безразмерная дисперсионная частота, равная $\sqrt{\frac{\mu\Delta}{2e_s^2}}\,\omega_g$.

Из сравнения (22), (23), (25) определим параметры теории:

$$A=\frac{3}{2\pi}\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2};\ \beta^2=\frac{9}{2\pi}\frac{(\varepsilon-n_0^2)}{(n_0^2+2)^2}\Omega_g^2;\qquad g=\frac{1-\beta}{A_2};\ G=A_2g^2+\frac{\varepsilon+2}{n_0^2+2}\Omega_g^2. \tag{25}$$

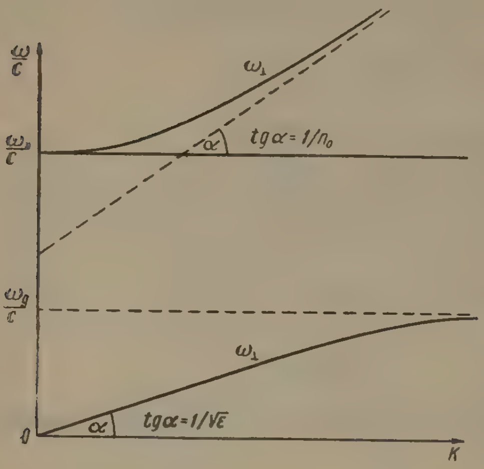
Кроме того, как видно из (22), (23) и (25),

$$\Omega_{11}^2/\Omega_g^2=\varepsilon/n_0^2.$$

Колебания в области длинных волн $\Omega^2/M \sim k^2$ являются смешанными — свето-механическими, и зависимость $\omega(k)$ описывается не тремя, а пятью оптическими ветвями. С ростом k они все более расщепляются на три чисто механических и два чисто световых колебания. Область $\Omega_g^2<\Omega^2<\Omega_{11}^2$ (см. рисунок) является запрещенной областью: в ней мы имеем полное внутреннее отражение. Эти результаты, полученные автором в [6], были независимо повторены Хуангом [13] и в таком виде вошли в монографию [10].

Формулы (25) позволяют определить три параметра теории A, g и G, если имеется экспериментальная зависимость $n^2(\omega)$ в области инфракрасной дисперсии или если известны величины n_0^2, ε и ω_g (последняя величина по максимуму инфракрасного поглощения). Величину A_2 можно определить из $A_2 = A - A_1$, если $A_1 = \frac{2\alpha_1}{\Delta}$ брать на основе расчетных значений поляризуемости катиона [14]. Еще один параметр теории H определяется из условия равновесия решетки относительно растяжения. Оно дает $H = \frac{\alpha_M}{n} \frac{\Delta}{2r_0^3}$ (α_M — постоянная Маделунга).

В табл. 1 собраны значения параметров для 25 кристаллов, для которых имеется достаточное число опытных данных. Для кристаллов, отмеченных звездочками, использовались данные по дисперсии, для отмеченных кружочками — ε, n_0^2 и сжимаемость χ, а для всех прочих ε, n_0^2 и ω_g^2. Интересно отметить, что при большом разбросе n_0^2, ε и ω_g^2 безразмерные параметры A, Ω_g^2, G и, в особенности, параметр обменно-дипольных сил g лежат тем не менее в гораздо более узких пределах. Это подчеркивает значительное подобие свойств кристаллов, если за единицу длины взять a, за единицу массы μ, а за единицу энергии e_s^2/a.



Из табл. 1 видно также, в какой степени данная теория является шагом вперед. В теории жестких ионов было бы $A_1 = A_2 = 0$; $n_0^2 = 1$, что грубо неверно. В «классической» теории решетки с деформируемыми ионами, т. е. в пренебрежении обменно-дипольными силами, было бы $g = 0$; $\beta = 1$. Между тем β^2 из (25) получается порядка $0,5 \div 0,7$. Таким образом, эти силы оказываются значительными. Наконец, можно было бы считать $g = 0$, но отказаться от представления о полной гетерополярности соединения. Тогда для согласия с опытом величин ε, n_0^2 и ω_g нужно положить заряд e^* равным $e\beta$, что, по-видимому, слишком мало и, как увидим ниже, дает худшее согласие с опытом.

4. Акустические колебания и упругие свойства кристаллов

Для акустических ветвей, рассматривая уравнения (12) в приближении $\sim k^2$ и вычитая их друг из друга для исключения $\mathbf{p}_s^{(2)}$ и $\mathbf{P}_s^{(2)}$, получим уравнение

$$\frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \Omega_2^2 \mathbf{p}_1^{(0)} = (0,6390 - H)\mathbf{p}_1^0 + 0,6956\,(\mathbf{p}_1^0 s)\,\mathbf{s} + \\ + \left(\frac{1}{2} G - 2,6126\,\mathbf{p}_1^0;\ \mathbf{ss}\right), \tag{26}$$

совпадающее с уравнением макроскопической теории упругости:

$$\rho\omega^2\mathbf{u} = C_{44}\,\mathbf{u}k^2 + (C_{12} + C_{44})(\mathbf{u}\cdot\mathbf{k})\,\mathbf{k} + (C_{11} - C_{12} - 2C_{44})\,\mathbf{u};\ \mathbf{kk} \tag{27}$$

($\mathbf{u}$ — вектор смещения; ρ — плотность). Отсюда, сравнивая, в приближении центральных сил $H_{NaCl} = \frac{\alpha_M}{6} = 0,29126$,

$$C_{44} = C_{12} = \frac{e_s^2}{a^4}\,0,3478;\ C_{12} = \frac{e_s^2}{a^4}\left(\frac{1}{2} G - 0,6955\right). \tag{28}$$

Таблица 1

Значение параметров теории для 25 ионных бинарных кристаллов

Кристалл	$a\cdot10^{8}$	n_0^2	ε	$\omega_g^2\cdot10^{-26}$	$\alpha_1\cdot10^{24}$	$\alpha_2\cdot10^{24}$	$A\cdot10^{5}$	$A_1\cdot10^{5}$	$A_2\cdot10^{5}$	$\alpha_{2\text{теор}}\cdot10^{24}$	Ω_g^2	g	G	β^2
LiF*	2,013	1,9216	8,923	33,3	0,025	0,98÷1,04	11263	306	10956	0,89	0,9938	1,7902	3,116	0,6462
LiCl°	2,565	2,75	11,05			3,05÷3,66	17590	150	17440	2,94	0,863	1,867	2,98	0,454
LiBr°	2,745	3,16	12,1			4,17÷4,77	19990	120	19870	4,11	1,138	1,309	3,45	0,548
LiJ°	3,00	3,80	11,03			6,28÷7,55	2050	90	22960	6,20	0,826	2,158	2,93	0,255
NaF*	2,31	1,7440	5,468	19,6	0,17	6,28÷÷7,55	9488	1380	8109	1,09	1,8093	2,099	3,966	0,6886
NaCl*	2,820	2,3303	5,851	9,410			14668	758	13970	3,12	2,1189	1,762	4,274	0,5699
NaBr	2,980	2,62	5,99	6,375			16742	642	16100	4,26	2,169	1,862	4,31	0,4904
NaJ	3,230	2,91	6,60	4,853			18069	504	18570	6,09	2,292	1,57	4,47	0,5023
KF°	2,665	1,85	6,05				10541	4727	6315	1,20	1,656	2,85	3,98	0,672
KCl*	3,145	2,1748	4,870	6,950	0,80		13436	2569	10867	3,38	2,8935	1,836	5,128	0,6409
KBr*	3,2966	2,3615	4,825	4,580			14905	2233	12672	4,54	3,1007	1,907	5,313	0,5752
KJ*	3,532	2,6481	5,20	3,340			16930	1827	15103	6,62	3,1473	1,790	5,359	0,5325
RbCl	3,270	2,19	5,0	4,934	1,5		13560	4290	9270	3,24	3,112	1,68	5,46	0,7134
RbBr	3,425	2,33	5,0	2,730			14670	3730	10930	4,39	3,261	1,69	5,58	0,6651
RbJ	3,665	2,63	5,0	2,115			16810	3090	13760	6,77	3,829	1,61	6,14	0,6064
CsCl	4,11	2,60	7,20	3,410	2,35		16610	6770	9840	3,41	2,385	1,41	4,96	0,7426
CsBr*	4,29	2,7844	6,50	1,944			17808	5965	11842	4,665	2,751	1,691	5,226	0,6396
CsJ°	4,56	3,03	5,65				19270	4957	14312	6,78	Комплексное	4,155—0,59i	4,03	Комплексное
TlCl	3,83	5,10	31,9	2,592	4,78		27570	17016	10556	2,97	1,583	—0,924	7,65	1,2057
TlBr	3,978	5,41	29,8	1,352			28420	15187	13230	4,16	1,760	—0,438	7,58	1,1194
AgCl*	2,77	4,0088	12,0	3,904	1,72		23908	8072	15816	3,36	1,5940	1,828	1,242	0,5053
AgBr	2,885	4,62	13,1	2,067			26110	7163	18950	4,55	1,640	1,72	4,30	0,4547
MgO*	2,10	2,9564	8,476	68,85	0,10	2,75÷3,88	18847	1080	17767	1,645	1,1073	2,268	3,255	0,3564
CaO	2,40	3,28	11,8	48,67	0,54		20620	3906	16710	2,31	1,384	1,33	3,91	0,6060
SrO	2,67	3,31	13,3	16,06	1,0		20770	5891	14880	2,53	0,664	2,82	3,10	0,3363

Поступая аналогично с кристаллом типа CsCl, находим в случае центральных сил $H=\frac{\alpha_M}{6\sqrt{3}}$,

$$C_{12}=C_{44}=\frac{e_s^2}{a^4}\left(\frac{1}{2}G-1{,}4018\right);\quad C_{11}=\frac{e_s^2}{a^4}\left(\frac{1}{2}G+0{,}2036\right). \tag{29}$$

В табл. 2 даны значения модулей C_{ik} и сжимаемостей $\chi=\frac{3}{C_{11}+2C_{12}}$ и указаны пределы, в которых лежат их экспериментальные значения. Для кристаллов типа NaCl и CsCl

$$\frac{3}{\chi}=\frac{e_s^2}{a^4}\frac{1}{2}G \text{ и } \frac{e_s^2}{a^4}\frac{3}{2}G. \tag{30}$$

Если значения ω_g неизвестны, отсюда можно найти G и затем по двум последним формулам в (25) — величину g, определяемую квадратным уравнением

$$\frac{G-A_2g^2}{(1-A_2g)^2}=\frac{2\pi}{9}\frac{(\varepsilon+2)(n_0^2+2)}{\varepsilon-n_0^2}.$$

Там, где опытных данных для проверки теории не хватает, косвенной проверкой теории может служить близость g к значениям для других кристаллов. С этой точки зрения LiCl лучше удовлетворяет теории, а LiBr, LiJ, KF — хуже. Для CsJ получается комплексное g, что бессмысленно. Плохие результаты получаются для галоидов таллия.

Если отказаться от предположения о центральных силах, то H следует считать параметром теории. Если, кроме того, дополнить теорию введением неизвестных сил Ван-дер-Ваальса для второй конфигурационной сферы $u_{ss}(r)=-\frac{\alpha_{ss}}{r^6}$ (для первой их можно считать включенными в $u_{12}(r)$), то для решетки типа NaCl получается

$$C_{44}=\frac{e_s^2}{a^4}[0{,}6390-H-(a_{11}+a_{22})];\quad C_{12}=\frac{e_s^2}{a^4}[0{,}0565+H-3(a_{11}+a_{22})];$$

$$C_{11}=\frac{e_s^2}{a^4}\left[\frac{1}{2}G+2H-3(a_{11}+a_{22})-1{,}2780,\right] \tag{31}$$

где

$$a_{ss}=\frac{3d_{ss}}{4e_s^2a^5}.$$

В частном случае центральных сил $H=\frac{\alpha_M}{6}+a_{11}+a_{22}$ и исключение a_{ss} приводит к соотношениям

$$C_{12}=C_{44};\quad C_{11}-\frac{1}{4}(C_{12}+C_{44})=\frac{e_s^2}{a^4}\left(\frac{1}{2}G-0{,}8693\right); \tag{32}$$

наоборот, в пренебрежении силами Ван-дер-Ваальса при нецентральных силах исключение H дает

$$C_{12}+C_{44}=\frac{e_s^2}{a^4}\cdot 0{,}6956;\quad C_{11}+2C_{44}=\frac{e_s^2}{a^4}\frac{1}{2}G. \tag{33}$$

Наконец, в общем случае произвольных a_{ss} и H должно иметь место соотношение:

$$\frac{3}{4}C_{44}-\frac{5}{4}C_{12}+C_{11}=\frac{e_s^2}{a_4}\left(\frac{1}{2}G-0{,}8693\right). \tag{34}$$

В табл. 3 даны значения правых и левых частей формул (32), (33) и (34) соответственно приближениям центральных сил и сил Ван-дер-

Экспериментальные и теоретические значения модулей упругости для 25 кристаллов в приближении точной гетерополярности и в приближении $e^*=\beta e$ в отсутствие обменно-дипольных сил

Кристалл	Эксперимент				Теория при $e_s=\pm e^*$, $g\neq 0$			Теория при $e^*=\beta e^*$ в отсутствие обменно-дипольных сил			
	$C_{11}\cdot 10^{-11}$	$C_{12}\cdot 10^{-11}$	$C_{44}\cdot 10^{-11}$	$\chi\cdot 10^{12}$	$C_{11}\cdot 10^{-11}$	$C_{44}=C_{12}(\times 10^{-11})$	$\chi\cdot 10^{12}$	e^*/e	$C_{11}\cdot 10^{-11}$	$C_{12}=C_{44}(\times 10^{-11})$	$\chi\cdot 10^{12}$
LiF	9,8÷11,8	4,0÷4,4	5,5÷6,3	1,4÷1,5	12,12	4,885	1,371	0,804	13,11	3,157	1,545
LiCl				3,78		1,853		0,674		0,841	
LiBr				4,28		1,413		0,740		0,774	
LiJ				7,2		0,990		0,504		0,252	
NaF				2,11	10,43	2,817	1,867	0,830	10,74	1,940	2,052
NaCl	4,7 ÷ 5,1	1,2÷1,3	1,2÷1,3	4,1÷4,14	5,256	1,268	3,85	0,755	5,559	0,7226	4,283
NaBr	3,02 ÷ 3,25	1,22÷1,31	1,33	5,09	4,266	1,017	4,76	0,700	4,487	0,4987	5,470
NaJ				7,07	3,26	0,737	6,33	0,709	3,500	0,3702	7,057
KF				3,3		1,590		0,820		1,068	
KCl	3,6÷4/1	0,6÷0,7	0,6÷0,7	5,1÷5,5	4,405	0,820	4,96	0,801	4,512	0,5255	5,346
KBr	3,3÷3,4	0,5÷0,6	0,5÷0,6	6,5÷6,7	3,828	0,679	5,78	0,758	3,955	0,3905	6,333
KJ	2,68	0,43	0,36÷0,42	8,37÷8,6	2,964	0,520	7,50	0,730	3,088	0,2769	8,237
RbCl				7,4	4,10	0,702	5,45	0,845	4,24	0,5008	5,72
RbBr				7,65	3,51	0,503	6,41	0,816	3,64	0,3346	6,79
RbJ				9,58	3,04	0,445	7,64	0,779	3,16	0,2698	8,11
CsCl				5,9	4,27	0,873	4,98	0,862	3,61	1,086	5,19
CsBr				6,92÷7,20	3,699	0,827	5,60	0,800	2,893	1,056	5,99
CsJ				9,3÷8,566							
TlCl				4,8	7,11	2,60	2,44	1,098	7,68	2,242	2,47
TlBr				5,2	6,07	2,20	2,87	1,058	6,37	2,034	2,88
AgCl	6,05	3,64	0,624	2,25	5,585	1,363	3,61	0,711	5,897	0,688	4,124
AgBr	5,622	3,28	0,729	2,8	4,845	1,158	4,189	0,675	5,175	0,5265	4,186
MgO	29,0	8,75	15,5	0,59÷0,7	44,20	16,50	0,388	1,200	43,75	5,880	0,546
Cao				4,57	35,0	9,67	0,551	1,557	38,53	5,860	0,596
Sro					18,0	7,36	0,917	1,160	15,93	2,475	1,435

---

* 2e для MgO, CaO и SrO.

Таблица 3

Сравнение с опытом упругих постоянных теории, учитывающей нецентральные силы, а также ван-дер-ваальсовы силы между одноименными ионами

Кристаллы	Нецентральные силы ($a_{11}+a_{22}=0$)				Центральные силы ($a_{11}+a_{22}\neq 0$); $\left[C_{11}-\frac{1}{4}(C_{12}+C_{44})\right]\cdot 10^{-11}$ * эксперимент	Центральные и нецентральные силы ($a_{11}+a_{22}\neq 0$); $\left[\left(\frac{1}{2}G-0{,}86934\right)\times\frac{e_s^2}{a^4}\right]\times 10^{-11}$ * теория	Нецентральные силы ($a_{11}+a_{22}\neq 0$)		
	$(C_{12}+C_{44})\cdot 10^{-11}$		$(C_{11}+2C_{44})\cdot 10^{-11}$				$\left(\frac{3}{4}C_{44}-\frac{5}{4}C_{12}+C_{11}\right)\cdot 10^{-11}$ * эксперимент	$a_{11}+a_{22}$	H
	эксперимент	теория	эксперимент	теория					
LiF	9,5÷11,7	9,77	20,8÷24,4	19,9	7,42÷9,11	9,68	8,92÷11,02	0	—0,054
NaCl	2,4÷2,6	2,54	7,1÷7,7	7,79	4,1÷4,45	4,62	4,1÷4,45	0	0,29126
NaBr	2,55÷2,64	2,034	5,68	6,30	2,381	2,758	2,495	—0,0441÷—0,0518	0,2096—0,2327
KCl	1,2÷1,4	1,64	4,8÷5,5	6,05	3,3÷3,75	4,00	3,3÷3,75	0,0396	0,328
KBr	1,0÷1,2	1,36	4,3÷4,6	5,186	3,05÷3,1	3,488	3,05÷3,10	0,0320	0,324
KJ	0,79÷0,85	1,04	3,40÷3,52	4,00	2,48÷2,74	2,704	2,41÷2,45	0,0418÷0,0318	0,3799÷0,3297
AgCl	4,264	2,726	7,3	8,31	4,98	4,904	1,97	—0,098	0,0995
AgBr	4,01	2,306	7,08	7,151	4,62	4,266	1,704	—0,127	0,0902
MgO	24,25	33,00	60,0	77,2	4,75	35,95	29,67	0,046	—0,0635

---

* $C_{11}-\frac{1}{4}(C_{12}+C_{44})=\left(\frac{1}{2}G-0{,}86934\right)\frac{e_s^2}{a^4}=\frac{3}{4}C_{44}-\frac{5}{4}C_{12}+C_{11}.$

Ваальса, нецентральных сил и приближению ближайших соседей и, наконец, наиболее общего (34). В последних графах даны H и $a_{11}+a_{22}$, вычисленные из (31).

Наконец, можно рассмотреть вариант теории, пренебрегающий обменно-дипольными силами, что предполагает постоянный дробный заряд (полное пренебрежение поляризацией ионов незаконно, так как $n_0^2 \sim 2 \div 2{,}5$). Тогда, полагая $e^* = \beta e$, мы увидим, что G перейдет в $\frac{1}{\beta^2}\left(G - A_2 g^2\right)$, а H сохранит прежнее значение. В приближении центральных сил для кристаллов типа NaCl получится

$$C_{12} = C_{44} = 0{,}3478\frac{e^2}{a^4}\beta^2;\quad C_{11} = \frac{e^2}{a^4}\left(\frac{1}{2}G - \frac{1}{2}A_2 g^2 - 0{,}6955\,\beta^2\right);$$
$$\frac{3}{\chi} = \frac{e^2}{2a^4}(G - A_2 g^2), \tag{35}$$

а для кристаллов типа CsCl:

$$C_{12} = C_{44} = \frac{e^2}{a^4}\left(\frac{1}{2}G - \frac{1}{2}A_2 g^2 - 1{,}4018\,\beta^2\right);\quad C_{11} = \frac{e^2}{a^4}\left(\frac{1}{2}G - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{2}A_2 g^2 + 2{,}8036\beta^2\right);\quad \frac{1}{\chi} = \frac{e^2}{2a^4}(G - A_2 g^2). \tag{36}$$

В табл. 2 в последних графах даны соответствующие значения C_{ik}.

5. Сравнение теории с опытом и обсуждение результатов

Сравнение с опытом модулей C_{ik} (табл. 2) для девяти кристаллов показывает, что теория лучше всего применима для щелочно-галоидных соединений с ионами, не очень отличающимися по размерам, и значительно хуже для AgCl, AgBr и MgO. Это же подтверждается и сравнением сжимаемости для других кристаллов. При этом результаты хуже для рубидиевых и особенно цезиевых кристаллов и совсем плохие для TlCl, TlBr, CaO и SrO. Уточнение теории (см. табл. 3) показывает, что для NaCl достаточным является ее начальный вариант. Для NaBr, KCl и KBr пригодно приближение центральных сил, но $a_{11} + a_{22} \neq 0$. Для LiF, наоборот, $a_{11} + a_{22}$ можно пренебречь, но нецентральные силы существенны, как и для MgO, только согласие с опытом для MgO хуже. Для AgCl и AgBr оба уточнения теории совсем не достигают цели. Альтернативное предположение о дробном заряде ионов в пренебрежении обменно-дипольными силами приводит к лучшему согласию с опытом для сжимаемости (см. табл. 2), но зато для большинства кристаллов согласие с опытом для C_{ik} ухудшается (эта теория дает еще большие C_{11}, а для C_{12} и C_{44} получаются чересчур малые значения). Создается впечатление, что лучшего согласия с опытом для части кристаллов можно было бы достигнуть, сохранив обменно-дипольные силы и дробные заряды, например, взяв $\frac{e^*}{e} \approx \sqrt{\beta}$ в согласии с прежними выводами автора [15]. Однако и при этом остается систематическое превышение C_{11} в теории. Для кристаллов, где согласие с опытом плохое, введение параметра e^* не дает никакого улучшения. По-видимому, для оксидов, для AgCl, AgBr, TlCl, TlBr и отчасти для цезиевых кристаллов и предположение о строгой гетерополярности является недостаточным даже в нулевом приближении. Рассмотрение табл. 2 приводит к выводу, что обменно-дипольные силы существенны и что данная теория имеет преимущества по сравнению с теорией с постоянными дробными зарядами ионов. Более совершенная теория должна учитывать наряду с деформацией ионов и изменение их зарядов при смещениях.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Kellermann E. W., Philos. Trans. Roy. Soc. A, 238, 513 (1940).
2. Jona M., Phys. Rev., 60, 822 (1941).
3. Helen Smith, Philos. Trans. Roy. Soc. A, 241, 105 (1948).
4. Hsieh J. C., J. Chem. Phys., 22, 306 (1954).
5. Борн М., Гепперт-Майер М., Теория твердого тела.— ОНТИ, М.—Л., 1938.
6. Толпыго К. Б., Ж. эксперим. и теор. физ., 20, 497 (1950).
7. Толпыго К. Б., Укр. фіз. ж., 2, 242 (1957).
8. Толпыго К. Б., Укр. фіз. ж., 4, 72 (1959).
9. Толпыго К. Б., Тр. Киевск. гос. ун-та. Математ. сб., 5, 99 (1951).
10. Born M., Kun Huang, Dynamical Theory of Crystall Lattices.— Oxford, 1954.
11. Машкевич В. С., Толпыго К. Б., Ж. эксперим. и теор. физ., 32, 520 (1957).
12. Ewald P. P., Ann. Phys., 64, 253 (1921).
13. Kun Huang, Proc. Roy. Soc. A, 208, 352 (1951).
14. Landolt—Bornstein, Phys.-Chem. Tabellen.— 1950.
15. Толпыго К. Б., Тр. Ин-та физ. АН УССР, вып. 5, 28 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Р. А. СУРИС и Б. Н. ФИНКЕЛЬШТЕЙН

К ТЕОРИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ АНИЗОТРОПНОЙ СРЕДЫ, ПОЛЯРИЗУЕМОЙ С КОНЕЧНОЙ СКОРОСТЬЮ

В [1] была развита термодинамическая теория электрической поляризации изотропного однородного диэлектрика. В настоящей работе эта теория распространяется на случай изотермической поляризации анизотропного диэлектрика.

При изменении с конечной скоростью напряженности электрического поля E_i ($i = 1, 2, 3$) в диэлектрике нарушается термодинамическое равновесие, в результате чего в нем возникает один или несколько релаксационных процессов, характеризуемых определенными временами релаксации. Для небольших отклонений от состояния равновесия сохраняются в силе обычные термодинамические соотношения, например,

$$D_i = -4\pi \partial \Phi / \partial E_i, \tag{1}$$

где D_i составляющие вектора электрической индукции; Φ — термодинамический потенциал единицы объема, связанный со свободной энергией соотношением

$$\Phi = F - \frac{1}{4\pi} D_i E_i \tag{2}$$

(суммирование по одинаковым индексам).

Без нарушения общности рассуждений ограничимся рассмотрением одного релаксационного процесса. В случае неравновесного состояния системы для ее описания следует наряду с обычными термодинамическими переменными ввести релаксационную переменную, в рассматриваемом случае вектор ξ_i.

В приближении работы [1] термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{2}\alpha_{ik}E_iE_k + \beta_{ik}E_i\xi_k + \frac{1}{2}\gamma_{ik}\xi_i\xi_k\right), \tag{3}$$

где $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$, $\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$ и β_{ik} — материальные постоянные, зависящие от температуры и давления; Φ_0 — термодинамический потенциал диэлектрика в отсутствие поля. Для дополнительной переменной ξ_i составим кинетическое уравнение

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} = \frac{\partial \Omega}{\partial \dot{\xi}_i}, \tag{4}$$

где диссипативная функция Ω определяется формулой

$$\Omega = \frac{1}{2} h_{ik} \dot{\xi}_i \dot{\xi}_k. \tag{5}$$

Кинетические коэффициенты h_{ik} удовлетворяют соотношению Онзагера

$$h_{ik} = h_{ki}.$$

Соответствующим преобразованием координат приведем (5) к виду

$$\Omega = \xi_i' \xi_k', \tag{5'}$$

после чего (3) перейдет в выражение

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{2}\gamma'_{ik}\xi'_i\xi'_k + \beta'_{ik}E'_i\xi'_k + \frac{1}{2}\alpha'_{ik}E'_iE'_k\right), \tag{3'}$$

а кинетическое уравнение примет вид

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\xi'_i} = \dot{\xi}'_i. \tag{4'}$$

В дальнейшем будем опускать штрихи. Подстановка (3′) в (4′) дает

$$\dot{\xi}_i + \frac{1}{4\pi}\gamma_{ik}\xi_k = -\frac{1}{4\pi}\beta_{ki}E_k, \tag{6}$$

или, в символической форме,

$$\dot{\xi} + \Gamma\xi = f, \tag{6'}$$

где Γ — оператор, определяемый матричными элементами

$$\frac{1}{4\pi}\gamma_{ik};\quad f_i = -\frac{1}{4\pi}\beta_{ki}E_k.$$

Вводя в качестве начального условия требование, чтобы в бесконечно удаленном прошлом $\xi_i = 0$, если $f(-\infty) = 0$, получим следующее решение уравнения (6′), удовлетворяющее этому условию:

$$\xi(t) = f(t) - \int_{-\infty}^{t} e^{-(t-t')\Gamma}\dot{f}(t')\,dt'. \tag{7}$$

Дальше будет показано, что собственные значения оператора определяют обратные времена релаксации.

Перейдем к системе координат, оси которой совпадают с собственными векторами $e^{(k)}$ оператора, определяемого уравнениями:

$$\Gamma e^{(k)} = \gamma_k e^{(k)} \qquad (k = 1, 2, 3). \tag{8}$$

В силу соотношений

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki} = \gamma^*_{ki}$$

(* обозначает переход к комплексно-сопряженной величине) оператор Γ—эрмитов. Используя известное свойство функции от оператора

$$e^{\alpha\Gamma}e^{(k)} = {}^{\alpha\gamma_k}e^{(k)}$$

и переходя к старым осям координат, получим:

$$\xi_i = -\frac{1}{4\pi}\sum_{p,i,k} b_{pj}b_{pi}\beta_{kj}\tau_p E_k(t) + \frac{1}{4\pi}\sum_{p,i,k} b_{pj}b_{pi}\beta_{kj}\tau_p \int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{t-t'}{\tau_p}}\dot{E}_k(t')\,dt'. \tag{9}$$

Здесь приняты следующие обозначения:

$$\tau_p = 1/\gamma^{(p)};$$

$b_{pi} = (e^{0(i)}, e^{(p)})$—скалярное произведение орта старой i-ой координатной оси и орта новой p-ой оси.

Из (1) следует

$$D_i = \sum_k\left(\alpha_{ik} - \frac{1}{4\pi}\sum_{q,p,j}\beta_{iq}b_{pq}b_{pj}\beta_{kj}\tau_p\right)E_k +$$

$$+\frac{1}{4\pi}\sum_{q,p,j,k}\beta_{iq}b_{pq}b_{pj}\beta_{kj}\tau_p\int_{-\infty}^{t}\exp\left[-(t-t')/\tau_p\right]\dot{E}_k(t')\,dt'. \tag{10}$$

Полученные результаты показывают, что обратные собственные значения оператора Γ представляют времена релаксации. Число независимых значений $\gamma^{(r)}$ связано со свойствами симметрии анизотропной среды.

Таким образом, число времен релаксации и направления главных осей оператора Г в случае одного релаксационного процесса, к которому относятся все наши рассуждения, определяется классом симметрии кристалла (см. таблицу).

Сингония	Свойства главных осей оператора Г	Связь между τ^p
Триклинная	Главные оси не связаны однозначно с кристаллографическими направлениями	$\tau^{(1)}\neq\tau^{(2)}\neq\tau^{(3)}$
Моноклинная	Одна из главных осей совпадает с осью симметрии второго порядка или перпендикулярна к плоскости симметрии кристалла	$\tau^{(1)}\neq\tau^{(2)}\neq\tau^{(3)}$
Ромбическая	Определены все три оси	$\tau^{(1)}\neq\tau^{(2)}\neq\tau^{(3)}$
Тетрагональная	Одна из осей совпадает с осью четвертого порядка, остальные — произвольны	$\tau^{(1)}=\tau^{(2)}\neq\tau^{(3)}$
Ромбоэдрическая	Одна из осей совпадает с осью третьего порядка, две другие — произвольны	$\tau^{(1)}=\tau^{(2)}\neq\tau^{(3)}$
Гексагональная	Одна из осей совпадает с осью шестого порядка, остальные — произвольны	$\tau^{(1)}=\tau^{(2)}\neq\tau^{(3)}$
Кубическая	Все три оси произвольные, так как $\gamma_{ik}=\gamma\delta_{ik}$	$\tau^{(1)}=\tau^{(2)}=\tau^{(3)}$

Диэлектрик, обладающий кубической решеткой, ведет себя как изотропное вещество. Представляет интерес поведение анизотропного диэлектрика в периодическом поле

$$E_i=E_i^{(0)}e^{i\omega t}. \tag{11}$$

Подставив (11) в (10), получим

$$D_j=[\varepsilon'_{jk}(\omega)-i\varepsilon''_{jk}(\omega)]\,E_k, \tag{12}$$

где

$$\varepsilon'_{jk}(\omega)=\alpha_{jk}-\sum_p\frac{C_{jkp}}{1+(\omega\tau^{(p)})^2};$$

$$\varepsilon''_{jk}(\omega)=c\sum_p{}_{jkp}\,\frac{\omega\tau^{(p)}}{1+(\omega\tau^{(p)})^2};$$

$$C_{jkp}=\sum_{in}\frac{1}{4\pi}\,\beta_{jn}b_{pn}\tau_p b_{pi}\beta_{ki}.$$

Из этих определений следует:

$$\varepsilon'_{ik}=\varepsilon'_{ki};\quad \varepsilon''_{ik}=\varepsilon''_{ki}.$$

Таким образом, тензор диэлектрической проницаемости представляет сумму двух слагаемых: эрмитовского $\varepsilon'_{ik}=\varepsilon'_{ki}$ и антиэрмитовского $i\varepsilon''_{ik}=$ $=i\varepsilon''_{ki}=-(i\varepsilon'')^*_{ik}$. Последняя антиэрмитовская часть диэлектрической проницаемости определяет диэлектрические потери, так как количество энергии, рассеиваемой в единице объема диэлектрика за один период, пропорционально $\varepsilon''_{ik}E_iE_k$.

Кафедра физики
Московского института стали

Цитированная литература

1. Фастов Н. С., Финкельштейн Б. Н. Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 249 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

К. Б. ТОЛПЫГО

ОСНОВЫ ТЕОРИИ НЕВПОЛНЕ ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Введение

Согласно весьма общему квантово-механическому рассмотрению кристалла Борном [1], на первом этапе адиабатического приближения следует найти среднюю энергию всех электронов $\overline{H}$ в функции положений ядер $\mathbf{R}_s^l$. Эта величина будет служить потенциальной энергией при рассмотрении движения ядер $U(\ldots \mathbf{R}_s^l \ldots) = \overline{H}$. В гармоническом приближении разложение U по степеням смещений $\mathbf{u}_s^l = \mathbf{R}_s^l - \mathbf{r}_s^l$ ($\mathbf{r}_s^l$ — положение s-го узла l-й ячейки решетки) содержит $\sim \mathbf{u}_s^l \mathbf{u}_{s'}^{l'}$, относящиеся не более чем к двум различным атомам. Конкретное выражение U, необходимое для более детальных расчетов, требует каких-то дополнительных предположений.

Широко известно представление U в виде суммы энергий взаимодействия каждой пары атомов, введенное в ранних работах Борна [2]. Предположение, что это взаимодействие состоит из кулоновского $\sim \frac{e_s e_{s'}}{R}$, обменного и ван-дер-ваальсовского взаимодействий, означает пренебрежение деформацией ионов и возникающими из-за этого дополнительными кулоновскими силами. Поэтому оно является явно недостаточным.

В ряде работ автора [3—6] деформация атомов при колебаниях решетки описывалась при помощи дипольных моментов электронных оболочек $\mathbf{P}_s^l$, служивших дополнительными переменными. С точки зрения более общего рассмотрения [1] это соответствует апроксимации Ψ-функции электронов кристалла антисимметризованным произведением функций отдельных ионов и учету малых виртуальных возбуждений электронов, при которых заряды ионов остаются неизменными. Тщательное сравнение теории с опытом в [4, 6] наводит на мысль, что это последнее приближение является недостаточным. Ясно, что при виртуальных возбуждениях электронных оболочек ионов возможны и переходы электронов между различными ионами. Кроме того, по-видимому, и средние равновесные заряды ионов должны быть несколько меньше e для одновалентных, и $2e$ — для двувалентных соединений.

Действительно, после определения параметров теории из значений статической ε и высокочастотной n_0^2 диэлектрических постоянных и дисперсионной частоты $\omega_д$, теоретические модули упругости C_{ik} оказываются, как правило, заметно завышенными. Чтобы уменьшение «жесткости» кристалла не сопровождалось возрастанием ε, нужно, чтобы заряды ионов были меньше e (или $2e$). Но, с другой стороны, как следует из предыдущей работы автора [6], теория колебаний решетки с дробными, но постоянными зарядами не дает лучшего согласия с опытом по сравнению с теорией решетки с деформируемыми ионами и зарядами $\pm e$. Поэтому попытки усовершенствовать теорию точечной решетки путем введения постоянных дробных зарядов в работах Сигети

[7], Лундквиста [8] и Тенерса [9] нельзя признать удачными. Сам способ введения дробного заряда e^* в [7 и 8] по величине дипольного момента $\mathbf{P}$, возникающего при взаимном смещении ионов на вектор $\mathbf{u}$ ($\mathbf{P} = e^*\mathbf{u}$) вызывает возражение: отличие $\mathbf{P}$ от $e\mathbf{u}$ обязано не только неравенству $e^* \neq e$, но и наличию дипольных моментов электронных оболочек $\mathbf{P}_s$, так что в действительности возможно $\mathbf{P} = e\mathbf{u} + \sum_s \mathbf{P}_s$.

Представления о переменных зарядах ионов были введены в теорию кристаллов еще Эйкеном и Бюхнером в 1934 г. [10] для объяснения больших значений ε и $\frac{d\varepsilon}{dT}$ у слабо полярных кристаллов. Авторы использовали теоретическую зависимость дипольного момента молекулы от расстояния между ядрами, найденную в работах [11] и [12]. Однако для количественных расчетов такой метод неприменим, так как в кристалле заряд каждого иона будет зависеть от смещений всего окружения и от электрического поля. В работе [4] автор грубо оценил заряд ионов в кристаллах KCl и KBr в $0{,}9e$, а в [13] предложил метод рассмотрения не вполне полярных кристаллов. В настоящей работе рассмотрение [13] будет продолжено с целью получения приближенной потенциальной энергии кристалла и нахождения уравнений его колебаний.

1. Выбор и нормировка волновых функций кристалла

Рассмотрим кристалл типа NaCl в предположении, что заряд каждого иона близок к $\pm e$. Анионы большую часть времени проводят в состоянии иона ψ_2^l и меньшую — в виде атома, в состоянии ψ_3^l. При этом их лишний электрон переходит на один из соседних катионов в состояние $\psi_4^{l'}$. Мы припишем формально все эти состояния аниону $\overset{l}{2}$ определив его ψ-функцию, как

$$\Phi_2 = A_l\,[\psi_2^l(\vec{\rho}_1\vec{\rho}_2\ldots\vec{\rho}_{N_2'}\,\mathbf{R}_2^l) + \sum_{l'}^{(6)} \delta^{ll'}\,\psi_3^l(\vec{\rho}_2\ldots\vec{\rho}_{N_2},\mathbf{R}_2^l)\,\psi_4^{l'}(\vec{\rho}_1 - \mathbf{R}_1^{l'})], \qquad (1)$$

и предположим, что переход электрона практически не влияет на состояние всех прочих электронов катиона — $\psi_1^{l'}(\vec{\rho}_1{}'\vec{\rho}_2{}'\ldots\vec{\rho}{}'_{N_1},\mathbf{R}_1^{l'})$.

Волновую функцию кристалла апроксимируем антисимметризованным произведением функций отдельных ионов:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\mathfrak{N}}}\sum_\nu(-1)^\nu P_\nu \prod_l \psi_1^l\Phi_2^l. \qquad (2)$$

Считаем, что координаты электронов $\vec{\rho}$ включают и проекцию спина но зависимостью гамильтониана от спинов будем пренебрегать. В таком случае в Ψ автоматически исключаются состояния с двумя добавочными электронами с одинаковыми спинами на одном катионе. В (2) будут, однако, члены, соответствующие нахождению двух лишних электронов с разными спинами на одном катионе (который превратится таким образом в анион!). Эти возбуждения, однако, очень невыгодны энергетически, и поэтому мы будем их искусственно исключать из каждого произведения $\prod_l \psi_1^l\Phi_2^l$ при всех расчетах. Каждые две функции $\psi_1^{l'}\psi_2^l$; $\psi_1^{l'}\psi_3^l$; $\psi_1^{l'}\psi_4^{l''}$; $\psi_2^l\psi_4^{l'}$; $\psi_3^l\psi_4^{l'}$ считаем ортогональными в том смысле, что интеграл от $\psi_s^{*l}\psi_{s'}^{*l'}P_\nu\psi_s^l\psi_{s'}^{l'}$ для любой перестановки P_ν, кроме тождественной, равняется нулю. Однако даже в этих предположениях вычисление среднего гамильтониана $\overline{H}$ и интеграла нормировки $N = \int \Psi^*\Psi\,d\tau$ оказывается крайне затруднительным.

С. И. Пекар вычислил N для одномерной цепочки, содержащей M пар ионов, при помощи рекуррентных формул. В пределе $M \to \infty$ (если все $|\delta^{ll'}|^2 = \delta$ одинаковы) —

$$N = \frac{1 + 3\delta + \delta^2 - x_2(1+\delta)}{x_1(x_1 - x_2)} (Ax_1)^M,$$

где

$$x_{1,2} = \frac{1}{2}\{1 + 2\delta \pm \sqrt{1 + 4\delta}\}; \tag{3}$$

при этом средний заряд каждого иона равен

$$e^* = e\frac{x_1 - \delta}{x_1 + \delta} \quad (\text{все } A_l = A). \tag{4}$$

Для трехмерной решетки этот метод не удается обобщить. Трудность заключается в вычислении величины

$$N = \prod_l |A_l|^2 \Big[1 + \sum_{l'}^{(6)} |\delta^{ll'}|^2\Big], \tag{5}$$

в которой нужно выбрасывать произведения $|\delta^{ll'}|^2 |\delta^{l''l'}|^2$ с одинаковыми l' и разными l и l''. Это удается сделать статистическим методом в предельном случае $\delta \ll 1$.

Обозначим временно $|\delta^{ll'}|^2 = \delta_1, \delta_2 \ldots \delta_6$ для расположений иона $\overset{l'}{1}$ относительно иона $\overset{l}{2}$ в направлениях $x, -x, y, -y, z, -z$. Выберем из произведения (5) n_1 множителей типа δ_1, n_2 множителей типа δ_2 и т. д. и $M - n_1 - n_2 - \cdots - n_6$ множителей, равных единице. Если $n_i \ll M$, то очень мало вероятно, чтобы два «занятых» электронами катиона $\overset{l'}{1}$ и $\overset{l''}{1}$ лежали рядом на одной из координатных осей. Выбор n_1 множителей можно сделать $\frac{M!}{(M-n_1)!\, n_1!}$ числом способов. Так как взятие члена $\delta_1 = |\delta^{ll'}|^2$ из множителя $1 + \sum_{i=1}^{2} \delta_i$ уже исключает возможность взять из него же член δ_2, а кроме того, препятствует взятию из другого множителя члена $\delta_2 = |\delta^{l''l'}|^2$ с тем же самым l', то выбор n_2 множителей δ_2 можно сделать только $\frac{M_1!}{(M_1 - n_2)!\, n_2!}$ числом способов, причем $M_1 = M - 2n_1$. Продолжая это рассуждение дальше и пренебрегая усложнением комбинаторики, возникающим при расположении электронов на соседних катионах, мы приходим к формуле:

$$N = \sum_{n_1 n_2 \ldots n_6} |A|^{2M} \prod_{i=1}^{6} \frac{M_{i-1}!\, \delta_i^{n_i}}{(M_{i-1} - n_i)!\, n_i!} \equiv |A|^{2M} \sum_{n_1 n_2 \ldots n_6} N_{n_1 n_2 \ldots n_6}, \tag{6}$$

где $M_i = M_{i-1} - 2n_i$, $M_0 \equiv M$.

Можно найти наивероятнейшие $n_i = \bar{n}_i$, для которых $\ln N_{n_1 n_2 \ldots n_6}$ максимален, и затем, разложив $\ln N_{n_1 n_2 \ldots n_6}$ по степеням $n_i - \bar{n}_i$ до квадратичных членов включительно, свести N к шести интегралам Пуассона. В асимптотической формуле, где $\ln N \sim M$, можно пренебречь любым конечным числом множителей порядка M в формуле для N (нам нужны только $A = 1 : \sqrt[2N]{N}$).

Пользуясь формулой Стирлинга, имеем

$$\bar{n}_6 = M_5 \frac{\delta}{1+\delta}.$$

Подставляя $n_6 = \bar{n}_6$ в последний множитель, мы увидим, что по n_5 нужно варьировать $\frac{M_4!}{(M_4 - n_5)!\, n_5} (\delta^{(5)})^{n_5}$, где $\delta^{(5)} = \frac{\delta}{(1+\delta)^2}$; тогда $\bar{n}_5 = M_4 \frac{\delta^{(5)}}{1 + \delta^{(5)}}$. Продолжая эту процедуру дальше, мы получим

$$\bar{n}_i = M_{i-1} \frac{\delta^{(i)}}{1 + \delta^{(i)}},$$

где

$$\delta^{(i-1)} = \frac{\delta^{(i)}}{(1 + \delta^{(i)})^2} \text{ и } \delta^{(6)} \equiv \delta. \tag{7}$$

В результате максимальное выражение под знаком суммы в (6) равно

$$\prod_{i=1}^{6} (1 + \delta^{(i)})^M \approx N \text{ и } A = 1 : \sqrt{\prod_{i=1}^{6} (1 + \delta^{(i)})}; \tag{8}$$

при этом средний заряд иона равен

$$e^* = \pm e \left\{ 1 - \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{6} \bar{n}_i \right\}. \tag{9}$$

Сравнение статистических формул (8) и (9) с точными (3) для одномерной цепочки показывает, что даже при $\delta = 0{,}5$ ошибка в A^2 не превосходит 1,5%, а в e^* — 5%, что вполне допустимо, учитывая, что при этом $e^*/e \approx 0{,}6$ и имеет место уже сильное отклонение от гетерополярности. В дальнейшем при вычислении $\bar{H}$ мы будем считать все $|\delta^{ll'}|^2$ близкими, но не равными δ, а в нормировочных множителях A_l и при подсчетах чисел комбинаций — не делать различия между $|\delta^{ll'}|^2$ и δ.

2. Вычисление среднего гамильтониана кристалла

Гамильтониан электронов кристала $\hat{H}$ слагается из суммы кинетической и потенциальной энергий каждого электрона $\vec{\rho}$ в поле всех ядер

$$\hat{h}_\rho = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{\rho}} - \sum_{s'l'} \frac{e^2 Z_{s'}}{|\vec{\rho} - \mathrm{R}_{s'}^{l'}|}$$

и энергии взаимодействия электронов

$$\hat{h}_{\rho\rho'} = \frac{e^2}{|\vec{\rho} - \vec{\rho}'|}.$$

Можно включить сюда и постоянную энергию взаимодействия ядер

$$K_я = \frac{e^2}{2} \sum_{ss'll'} \frac{Z_s Z_{s'}}{|\mathrm{R}_s^l - \mathrm{R}_{s'}^{l'}|}.$$

Тогда

$$\hat{H} = \sum_{sl} \sum_{n_s=1}^{N_s} \hat{h}_{\vec{\rho}^{\,l}_{sn_s}} + \frac{1}{2} \sum_{ss'll'} \sum_{n_s n'_s} \hat{h}_{\vec{\rho}^{\,l}_{sn_s} \vec{\rho}^{\,l'}_{s'n'_s}} + K_я. \tag{10}$$

При интегрировании любого члена $\hat{h}_\rho$ между функциями Ψ^* и Ψ нужно, очевидно, сохранить в Ψ^* и Ψ только одинаковые перестановки электронов и одинаковые размещения всех электронов, кроме данного с координатой $\vec{\rho}$, между ядрами. Если электрон $\vec{\rho}$ принадлежит иону

${}^{l}_{2}$, то интеграл по всем прочим электронам будет различным, в зависимости от того, взяли ли мы член $\psi_2^l(\vec{\rho}\ldots)$ или $\delta^{ll'}\psi_3^l(\ldots)\psi_4^{l'}(\rho)$ в множителе $\Phi_2^l(\vec{\rho}\ldots)$. В первом случае мы получим просто интеграл нормировки N_{M-1} (изъят один из множителей Φ_2^l), а во втором случае, поскольку ион ${}^{l'}_{1}$ не может быть занят электронами пяти других анионов ${}^{l''}_{2}$, соседних с катионом ${}^{l'}_{1}$ $(l'' \neq l)$, интеграл будет несколько меньше, допустим, γN_{M-1}. Так как в результате интегрирования по $\vec{\rho}$ (без $\hat{h}_{\vec{\rho}}$) должна получиться единица, то

$$N_{M-1}(1+6\gamma\delta) = N_M,$$

откуда

$$1+6\gamma\delta = \prod_{i=1}^{6}(1+\delta^{(i)}) = \frac{1}{A^2}$$

и

$$\overline{\hat{h}}_{\vec{\rho}} = |A|^2 \left\{\int \psi_2^{*l}\,\hat{h}_{\vec{\rho}}\psi_2^l\,d\tau_2^l + \gamma\sum_{l'}^{(6)}\left[\delta^{*ll'}\int \psi_3^{*l}\psi_4^{*l}(\vec{\rho})\,\hat{h}_{\vec{\rho}}\,\psi_2^l(\vec{\rho}\ldots)\,d\tau_2^l + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \delta^{ll'}\int \psi_2^{*l}(\vec{\rho}\ldots)\,\hat{h}_{\vec{\rho}}\psi_3^l\psi_4^{l'}(\vec{\rho})\,d\tau_2^l + |\delta^{ll'}|^2\int \psi_4^{*l'}\,\hat{h}_{\vec{\rho}}\psi_4^{l'}\,d\tau\right]\right\}. \qquad (11)$$

Переходами электрона $\vec{\rho}$ с ${}^{l'}_{1}$-го узла в Ψ^* на ${}^{l''}_{1}$-ый в Ψ можно пренебречь ввиду слабого перекрытия функций $\psi_4^{*l'}\psi_4^{l''}$ и малости $\delta^{*ll'}\delta^{ll''}$. Аналогичные рассуждения применяются и при расчете среднего $\hat{h}_{\vec{\rho}\vec{\rho}'}$, только кроме одинаковых перестановок в Ψ^* и Ψ (кулоновские интегралы), следует учесть и отличающиеся перестановкой электронов $\vec{\rho}$ и $\vec{\rho}'$ (обменные интегралы). Далее следует учесть возможные различные размещения электронов $\vec{\rho}$ и $\vec{\rho}'$ в Ψ^* и Ψ (например, оба в ψ_2^l, один в ψ_3^l, а другой в $\psi_4^{l'}$ и т. д.).

Из предыдущих рассуждений также видно, что $\gamma\sum\limits_{l'}^{(6)}|\delta^{ll'}|^2|A_l|^2$ есть доля заряда ${}^{l}_{2}$-го иона, ушедшая на соседние катионы, а $\gamma\sum\limits_{l'}^{(6)}|A_{l''}|^2|\delta^{l''l'}|^2$, наоборот, доля заряда, перешедшего на катион ${}^{l'}_{1}$ со стороны соседних анионов ${}^{l''}_{2}$. Таким образом, результирующие заряды ионов будут:

$$\varepsilon_2^l = e_2\left[1-\gamma|A_l|^2\sum_{l''}^{(6)}|\delta^{ll''}|^2\right]; \quad \varepsilon_1^{l'} = e_1\left[1-\gamma\sum_{l''}^{(6)}|A_{l''}|^2|\delta^{l''l'}|^2\right]. \qquad (12)$$

Если ввести дипольные моменты электронных оболочек в состояниях $\psi_1\psi_2\psi_3\psi_4$ по формулам:

$$\mathbf{P}_s^l = -eN_s\int \vec{\rho}\,|\psi_s^l(\vec{\rho}\ldots)|^2\,d\tau_s^l \quad (s=1,2,3,4). \qquad (13)$$

и определить результирующие дипольные моменты узлов формулами:

$$\vec{\pi}_1^{l'} = a_1^{l'}\mathbf{P}_1^{l'} + a_4^{l'}\mathbf{P}_4^{l'}; \quad \vec{\pi}_2^{l} = a_2^l\mathbf{P}_2^l + a_3^l\mathbf{P}_3^l, \qquad (14)$$

где

$$a_1^{l'} = 1;\ a_4^{l'} = 1 - \varepsilon_1^{l'}/e_1;\ a_2^l = \varepsilon_2^l/e_2;\ a_3^l = 1 - \varepsilon_2^l/e_2$$

собрать члены в $\overline{H}$, относящиеся к отдельным узлам в состояниях $\psi_1 \ldots \psi_4$ в выражения $\overline{H}_1^l\,\overline{H}_2^l\,\overline{H}_3^l$ и $\overline{H}_4^l$ и аналогично собрать члены взаимодействия узлов, то получится:

$$\overline{H} = \sum_l \sum_{s=1}^{4} a_s^l \overline{H}_s^l + \frac{1}{2} \sum_{ll'} \sum_{s,s'=1,2} \left\{ \frac{\varepsilon_s^l \varepsilon_{s'}^{l'}}{|\mathbf{R}_{ss'}^{l-l'}|} + \frac{2\varepsilon_s^l \mathbf{R}_{ss'}^{l-l'}\, \vec{\pi}_{s'}^{l'}}{|R_{ss'}^{l-l'}|^3} + \right.$$

$$\left. + \frac{\vec{\pi}_s^l \cdot \vec{\pi}_{s'}^{l'}}{|R_{ss'}^{l-l'}|^3} - 3\, \frac{\vec{\pi}_s^l \cdot \mathbf{R}_{ss'}^{l-l'}\ \vec{\pi}_{s'}^{l'} \cdot \mathbf{R}_{ss'}^{l-l'}}{|R_{ss'}^{l-l'}|^5} \right\} -$$

$$- \sum_l \sum_{l'}^{(6)} \{a_1^{l'} a_2^l I_{12} + a_1^{l'} a_3^l I_{13} + a_2^l a_4^{l'} I_{24} + a_3^l a_4^{l'} I_{34} +$$

$$+ \gamma\,[a_2^l (1 - a_4^{l'}) (I_{34} - I_{24})\,|\delta^{ll'}|^2 + a_2^l (f_{12}\delta^{ll'} + f^*_{12}\,\delta^{*ll'})]\}, \qquad (15)$$

где

$$I_{ss'} = I_{ss'}(\mathbf{R}) = e^2 \iint \psi_s^{*l}(\vec{\rho}\ldots)\,\psi_{s'}^{*l'}(\vec{\rho}\,'\ldots)\,\frac{1}{|\vec{\rho} - \vec{\rho}\,'|}\,\psi_s^l(\vec{\rho}\,'\ldots)\,\psi_{s'}^{l'}(\vec{\rho}\ldots)\,d\tau_s^l\,d\tau_{s'}^{l'}$$

$$(s, s' = 1,2,3,4); \qquad (16)$$

$$f_{12} = f_{12}(R_{21}^{l-l'}) =$$

$$= -\int \psi_2^{*l}(\vec{\rho}\ldots)\,\psi_1^{*l'}(\rho'\ldots)\,[\hat{H}_2^l + \hat{H}_{21}^{ll'}]\,\psi_3^l(\ldots)\,\psi_4^{l'}(\vec{\rho})\,\psi_1^{l'}(\vec{\rho})\,d\tau_2^l\,d\tau_1^{l'},$$

$\hat{H}_2^l$ — гамильтониан всех электронов иона $\overset{l}{2}$, $\hat{H}_{21}^{ll'}$ — гамильтониан взаимодействия ионов $\overset{l}{2}$ и $\overset{l'}{1}$.

3. Минимизация среднего гамильтониана

Мы будем учитывать взаимное искажающее действие ионов, как и в предыдущих работах [3—6], путем разложения ψ_s^l по функциям возбужденных состояний ψ_{si}:

$$\psi_s^l(\vec{\rho}\ldots\mathbf{R}_s^l) = \psi_{s0}(\vec{\rho}\ldots\mathbf{P}_s^l) + \sum_{i=1}^{\infty} c_{si}^l\,\psi_{si}(\vec{\rho}\ldots\mathbf{R}_s^l) \quad (s = 1—4); \qquad (17)$$

при этом будем в членах $\overline{H}_s^l$ сохранять $|c_{si}^l|^2$, а в обменных интегралах $I_{ss'}$ и в матричных элементах перехода f_{12} — только первые степени c_{si}^l. Считаем c_{si}^l параметрами апроксимации ψ-функций, определяемыми из условия минимума $\overline{H}$ при постоянстве всех $\mathbf{P}_s^l$ [13]. Тогда аналогично [5] будет:

$$\overline{H} = \sum_l \left\{ \sum_{s=1}^{4} a_s^l \left[E_{s0} + \frac{1}{2\alpha_s} (\mathbf{P}_s^l)^2 + \sum_{l'}^{(6)} \vec{\beta}_{ss'}(\mathbf{R}_{ss'}^{ll'})\mathbf{P}_s^l \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \sum_{l'} \sum_{ss'=1,2} K_{ss'}^{ll'} + \sum_{l'}^{(6)} \omega_{12}^{ll'} \right\} + U_1; \qquad (18)$$

здесь $\vec{\beta}_{ss'}$ — некоторые функции от расстояний $R_{ss'}^{ll'}$, зарядов ε_s^l и коэффициентов $\delta^{ll'}$, $K_{ss'}^{ll'}$ — кулоновская энергия узлов $\overset{l}{s}$ и $\overset{l'}{s'}$ (первая фигурная скобка в (15)), а $\omega_{12}^{ll'}$ — значение второй фигурной скобки в (15) при условии, что все $I_{ss'}$ и f_{12} подсчитаны на невозмущенных функциях ψ_{s0}.

Члены U_1 имеют порядок $(c_{si}^l)^2$ и не зависят от дипольных моментов. Они представляют собой непарное взаимодействие и нецентральные силы между атомами. В первом приближении их можно отбросить (см. [5]):

$$E_{s0} = \int \psi_{s0}^* \hat{H}_s^l \psi_{s0} \, d\tau_s^l.$$

Поскольку раздельно от $\mathbf{P}_s^l$ зависит только первый член в (18), можно проминимизировать (18) по $\mathbf{P}_s^l$ при условии постоянства $\vec{\pi}_1^{l'}$ и $\vec{\pi}_2^l$, даваемых формулами (14); тогда (18) упростится:

$$\overline{\overline{H}} = \sum_l \Big\{ \sum_{s=1}^{4} a_s^l E_{s0} + \sum_{s=1,2} \Big[\frac{1}{2\overline{\alpha}_s} (\vec{\pi}_s^l)^2 + \sum_{l'}^{(6)} \vec{\overline{\beta}}_s \cdot \vec{\pi}_s^l \Big] +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{l'ss'=1,2} K_{ss'}^{ll'} + \sum_{l'}^{(6)} \omega_{12}^{ll'} \Big\} + U_1, \qquad (19)$$

где $\overline{\alpha}_1 = \alpha_1 a_1^l + \alpha_4 a_4^l$; $\overline{\alpha}_2 = \alpha_2 a_2^l + \alpha_3 a_3^l$;

$$\vec{\overline{\beta}}_1 = \frac{1}{\overline{\alpha}_1} (a_1^l \alpha_1 \vec{\beta}_{12} + a_4^l \alpha_4 \vec{\beta}_{42}); \quad \vec{\overline{\beta}}_2 = \frac{1}{\overline{\alpha}_2} (a_2^l \alpha_2 \vec{\beta}_{21} + a_3^l \alpha_3 \vec{\beta}_{31}). \qquad (20)$$

Мы получили средний гамильтониан в функции расстояний между ядрами $\mathbf{P}_{21}^{l-l'}$, дипольных моментов $\vec{\pi}_s^l$, зарядов ε_s^l, а также параметров $\delta^{ll'}$, входящих во все $\vec{\overline{\beta}}_s$ и в $\omega_{12}^{ll'}$. Мы исключим далее эти параметры и запишем уравнения колебаний кристалла в гармоническом приближении и в пренебрежении членами U_1.

4. Уравнения колебаний решетки с переменными зарядами

Мы предположим, что заряды ε_s^l совершают малые колебания вокруг средних значений $\varepsilon_s = e_s |A_l|^2$, и соответственно положим:

$$\varepsilon_s^l = \varepsilon_s + \eta_s^l; \quad \delta^{ll'} = \delta_0 + \delta_1^{ll'}. \qquad (21)$$

Равновесные значения зарядов, однозначно связанные с равновесным значением δ_0, определяется из условия минимума гамильтониана $\overline{\overline{H}}$ в отсутствие смещений, внешних полей и дипольных моментов, т. е. из

$$\min \overline{\overline{H}}_0 = -\frac{\alpha_M \varepsilon_1^2}{a} - 6 \{ a_1 a_2 I_{12}^0 + a_1 a_3 I_{13}^0 + a_2 a_4 I_{24}^0 + a_3 a_4 I_{34}^0 +$$

$$+ \gamma [a_2 (1 - a_4)(I_{34}^0 - I_{24}^0) \delta_0^2 + a_2 (f_{12}^0 \delta_0 + \overset{*}{f}{}_{12}^0 \overset{*}{\delta}_0)] \} +$$

$$+ E_{10} + E_{20} + (1 - \varepsilon_1/e_1)(E_{30} + E_{40} - E_{20}); \qquad (22)$$

индекс ^{0} показывает, что все величины берутся для равновесных положений ионов и в отсутствие дипольных моментов. α_M — постоянная Маделунга. Если вместо ε_1 ввести степень отклонения от гетерополярности $\varepsilon = 1 - \varepsilon_1/e_1$, то

$$a_2 = 1 - \varepsilon; \quad a_3 = a_4 = \varepsilon; \quad \gamma \delta_0^2 = \frac{1}{6} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon},$$

и дифференцирование (20) по ε дает:

$$\frac{2\alpha_M e_1^2}{a}(1 - \varepsilon) + E_{30} + E_{40} - E_{20} + 6(I_{12}^0 - I_{13}^0) -$$

$$- 5I_{24}^0 - I_{34}^0 + 10\varepsilon (I_{24}^0 - I_{34}^0) - \frac{2f_{12}^0}{\delta_0} \Big[1 - \frac{d \ln \delta_0}{d \ln \varepsilon} \Big] = 0. \qquad (23)$$

С ростом δ_0 от нуля ε растет вначале как $6\delta_0^2$, а затем рост ε замедляется. Поэтому выражение в квадратных скобках (23) с ростом δ_0 изменяется от 1/2 до $-\infty$. Так как маделунговская энергия во много раз превосходит энергию сил обмена, то из (23) вытекает, что δ_0 при малых δ_0 изменяется как $\frac{a f_{12}^0}{2\alpha_M e_1^2}$. Таким образом, при сжатии гетерополярного кристалла, поскольку f_{12}^0 с уменьшением расстояния возрастает быстрее, чем $1/a$, его полярность должна несколько убывать. При дальнейшем росте f_{12}^0 убывает $1-\frac{d\ln\delta_0}{d\ln\varepsilon}$ и $1-\varepsilon$, а возрастание ε происходит медленее.

Предположим теперь, что уравнение (23) вместе с соотношением $\varepsilon = 1-1/A^2$ решено, и равновесные значения ε и δ_0 найдены. Варьируем гамильтониан (18) по величинам $\delta_1^{ll'}$ при условии постоянства зарядов (12), или, что то же самое, величин:

$$\sum_{l''}^{(6)} |\delta^{ll''}|^2 = \frac{6\delta_0^2}{\varepsilon}(1-\varepsilon_2^l/e_2) \text{ и } \sum_{l''}^{(6)} |\delta^{l''l'}|^2 = \frac{6\delta_0^2}{\varepsilon}(1-\varepsilon_1^{l'}/e_1). \tag{24}$$

При этом нужно варьировать только члены:

$$\sum_{l}\sum_{l'}^{(6)}\Big\{\overline{\beta}_s\pi_s^l - \frac{1}{6}\frac{\varepsilon_2^l\varepsilon_1^{l'}}{e_2e_1}(I_{34}-I_{24})\Big(1+\frac{2}{\delta_0}\delta_1^{ll'}+\frac{1}{\delta_0^2}(\delta_1^{ll'})^2\Big) -$$
$$-\frac{\varepsilon}{3\delta_0(1-\varepsilon)}\frac{\varepsilon_2^l}{e_2}f_{12}^0(\mathbf{R}_{21}^{l-l'})\Big(1+\frac{1}{\delta_0}\delta_1^{ll'}\Big)\Big\}. \tag{25}$$

Так как дипольные моменты $\vec{\pi}_s^l$ мы считаем величинами первого порядка малости, то достаточно в $\vec{\overline{\beta}}_s$ сохранять лишь члены первого порядка по $\delta_1^{ll'}$:

$$\vec{\overline{\beta}}_s = \vec{\overline{\beta}}_{s0} + \frac{d\overline{\beta}_{s0}}{d\delta_0}\delta_1^{ll'}.$$

Варьируя (25) при условиях (24), которые мы умножаем на множители Лагранжа:

$$\Lambda_1^{l'} = \Lambda_1 + \lambda_1^{l'} \text{ и } \Lambda_2^l = \Lambda_2 + \lambda_2^l,$$

мы в первом приближении по $\mathbf{u}_s^l$ и $\vec{\pi}_s^l$ получаем:

$$\frac{d\overline{\beta}_1}{d\delta_0}\cdot\vec{\pi}_1^{l'} + \frac{d\overline{\beta}_2}{d\delta_0}\cdot\vec{\pi}_2^l - \frac{(\mathbf{u}_2^l-\mathbf{u}_1^{l'})\cdot\mathbf{r}_{21}^{l-l'}}{|r_{21}^{l-l'}|}\Big[\frac{\varepsilon}{3\delta_0}\frac{df_{12}^0}{dr} + \frac{(1-\varepsilon)^2}{3\delta_0}\frac{d}{dr}(I_{34}^0-I_{24}^0)\Big] -$$
$$-\frac{1-\varepsilon}{3\delta_0}(I_{34}^0-I_{24}^0)\Big(\frac{\eta_2^l}{e^2}+\frac{\eta_1^{l'}}{e_1}\Big) - \frac{\varepsilon}{3(1-\varepsilon)\delta_0^2}f_{12}^0\frac{\eta_2^l}{e_2} - \frac{2}{\delta_0}(\lambda_2^l+\lambda_1^{l'}) -$$
$$-\Big[\frac{2(\Lambda_1+\Lambda_2)}{\delta_0^2} + \frac{(1-\varepsilon)^2}{3\delta_0^2}(I_{34}^0-I_{24}^0)\Big]\delta_1^{ll'} -$$
$$-\frac{(1-\varepsilon)^2}{3\delta_0}(I_{34}^0-I_{24}^0) - \frac{\varepsilon f_{12}^0}{3\delta_0^2} - \frac{2(\Lambda_1+\Lambda_2)}{\delta_0} = 0. \tag{26}$$

Здесь члены нулевого порядка по $\delta_1^{ll'}$ должны сократиться, так как мы определили δ_0 из условия минимума $\overline{H}$, и разложение $\overline{H}$ должно начинаться с членов $\sim (\delta_1^{ll'})^2$, а $\delta \bar{H}$ — с членов $\sim \delta_1^{ll'}$. Отсюда

$$\Lambda_1 + \Lambda_2 = -\frac{(1-\varepsilon)^2}{6}(I_{34}^0 - I_{24}^0) + \frac{\varepsilon}{6\delta_0} f_{12}^0.$$

В результате $\delta_1^{ll'}$ оказываются линейными функциями $\mathbf{u}_s^l$, $\vec{\pi}_s^l$, η_s^l и величин λ_s^l:

$$\delta_1^{ll'} = \mathbf{K}_1 \vec{\pi}_1^{l'} + \mathbf{K}_2 \vec{\pi}_2^{l} + L \frac{(\mathbf{u}_2^l \mathbf{u}_1^{l'})\, \mathbf{r}_{21}^{l-l'}}{\left| r_{21}^{l-l'} \right|} + m_1 \eta_1^{l'} + m_2 \eta_2^l + l\,(\lambda_1^{l'} + \lambda_2^l). \tag{27}$$

Последние должны быть определены из условий связи (24), т. е. из равенств:

$$\sum_{l'}^{(6)} \delta_1^{ll'} = -\frac{3\delta_0}{\varepsilon} \frac{\eta_2^l}{e_2}; \quad \sum_{l'}^{(6)} \delta_1^{l'l} = -\frac{3\delta_0}{\varepsilon} \frac{\eta_1^l}{e_1}. \tag{28}$$

Формулы (27) и (28) дают цепочки уравнений, связывающие величины λ_s^l с η_s^l для всех ионов. После подстановки (27) в (28) получается $2M$ «уравнений движения» для величин λ_s^l. Их достаточно для нахождения λ_s^l через $\mathbf{u}_s^l\, \vec{\pi}_s^l$ и η_s^l. Формулы (27) должны быть подставлены во все члены гамильтониана (20), зависящие явно от коэффициентов $\delta^{ll'}$, т. е. в $\vec{\beta}_s \cdot \vec{\pi}_s^l$ и ω_{12}. В результате $\overline{H}$ окажется функцией только $\mathbf{u}_s^l, \vec{\pi}_s^l$, η_s^l и λ_s^l. Следующая группа уравнений движения получится из условий:

$$\frac{\partial \overline{H}}{\partial \eta_s^l} = 0 \tag{29}$$

$$\frac{\partial \overline{H}}{\partial \pi_{sx}^l} = 0 \quad (s = 1, 2;\ x = x, y, z). \tag{30}$$

При этом дифференцировании коэффициенты $\delta_1^{ll'}$ следует считать постоянными, даваемыми формулами (27), поскольку мы используем минимальное относительно всех $\delta_1^{ll'}$ значение гамильтониана $\overline{H}$. Наконец, смещения $\mathbf{u}_s^l$ должны удовлетворять уравнениям:

$$m_s \ddot{u}_{sx}^l = -\frac{\partial \overline{H}}{\partial u_{sx}^l}. \tag{31}$$

Общее число уравнений (28), (29), (30), и (31) равно $M(2+2+6+6) = 16\ M$, т. е. числу неизвестных: λ_s^l, η_s^l, $\vec{\pi}_{sx}^l$ и $\mathbf{u}_{sx}^l$.

Дифференцируя $\overline{H}$ по одним переменным, все прочие следует считать постоянными. В заключение выпишем уравнения колебаний кристаллов при наличии внешнего электрического поля $\mathbf{E}^\circ(\mathbf{r})$ с потенциалом $v^0(\mathbf{r})$. При этом гамильтониан $\overline{H}$ следует дополнить в первом приближении членами:

$$\overline{H}^{(e)} = \sum_{sl} [v^0(\mathbf{r}_s^l)\, \varepsilon_s^l - \mathbf{E}^0(\mathbf{r}_s^l)(\vec{\pi}_s^l + \varepsilon_s \mathbf{u}_s^l)], \tag{32}$$

а уравнения (29), (30), (31) перейдут в

$$\frac{\partial \overline{H}}{\partial \eta_s^l} + v^0(r_s^l) = 0; \ \frac{\partial \overline{H}}{\partial \pi_{sx}^l} - E_x^0(\mathbf{r}_s^l) = 0; \ m_s \ddot{\mathbf{u}}_{sx}^l = -\frac{\partial \overline{H}}{\partial u_{sx}^l} + \varepsilon_s E_x^0(\mathbf{r}_s^l). \tag{33}$$

Из уравнений (33) следует, что при наличии внешнего поля, помимо смещений и дипольных моментов, изменяются и заряды всех ионов. Это приводит к дополнительному дипольному моменту кристалла, вызванному как непосредственным действием поля (безынерционная поляризация), так и вторичным процессом изменения зарядов ε_s^l при смещениях ядер (инерционная поляризация).

Уравнения (28) и (33) могут быть решены путем разложения всех неизвестных в ряды Фурье. При этом получится система из 16 уравнений для компонент Фурье, которые лишь не намного сложнее системы из 12 уравнений в теории колебаний кристаллов с деформируемыми ионами [3—6].

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Born M., Kun Huang Dynamical Theory of Crystall Lattices.— Oxford, 1954.
2. Борн М, Гепперт-Майер М., Теория твердого тела.— ОНТИ, М.— Л. 1938.
3. Толпыго К. Б., Ж. эксперим. и теор. физ., 20, 497 (1960).
4. Толпыго К. Б., Тр. ИФАН УССР, вып. 5, 28 (1954).
5. Толпыго К. Б. Укр. физ. ж. 4, 72 (1959).
6. Толпыго К. Б., См. настоящий номер журнала, стр. 177.
7. Czigett C., Trans. Faraday Soc., 45, 155 (1949).
8. Lundquist S. O., Arkiv fisik., 12, 263 (1957).
9. Tenerz E., Arkiv fisik., 12, 277 (1957).
10. Eucken A., Buchner A. Z., Phys. Chem., 27, 321 (1934).
11. Kirkwood J. G., Phys. Z., 33, 259 (1932).
12. Bartholome, Z. Phys. Chem., 23, 131 (1933).
13. Толпыго К. Б., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 48 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Ю. Л. ХАИТ

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТЕЛ

В работе Финкельштейна и Фастова [1] релаксационные явления, сопровождающие изменение электрических полей, рассмотрены в рамках феноменологической термодинамики без привлечения конкретной модели. Сочетание методов статистической термодинамики с представлениями о длине и времени свободного пробега [2] и принципом детального равновесия на основе понятия о «макроскопических состояниях» системы [3] позволяет построить квазистатический метод оценки скоростей активационных процессов в конденсированных телах, находящихся во внешних полях, не вводя жестких модельных предположений. Сущность предлагаемого метода состоит в том, что мы отказываемся от рассмотрения динамики отдельных сильно связанных частиц и переходим к двойному статистическому описанию системы при помощи определенным образом выбранных квазинезависимых, макроскопически малых подсистем с объемами l^3: а) каждая подсистема l^3 описывается в рамках статистической термодинамики; б) совокупность $N=\frac{V}{l^3}\gg 1$ микроконтинуумов l^3 также рассматривается статистически. Расчет ведется только по порядку величины.

1. О квазистатическом расчете скоростей активационных процессов

В статистической физике при введении понятия о неполном равновесии [3], а также в физической кинетике [2] неравновесную систему разбивают на макроскопически малые части, собственные времена релаксации τ которых удовлетворяют неравенству

$$\tau \ll \Delta t \ll T_0, \tag{1}$$

где Δt — время, за которое в системе происходят незначительные макроскопические изменения; T_0 — время релаксации процесса во всем теле.

Рассмотрим только те медленные процессы, которые совместимы с представлением о неполном равновесии, которое вводится путем задания средних значений физических величин, относящихся к макроскопически малым объемам l^3. При выборе объемов l^3 воспользуемся указанием Леонтовича [4] о том, что разделение явлений на «термодинамические» и «флуктуационные» зависит от постановки вопроса, а не от природы явлений. Оценим величину l, руководствуясь двумя конкурирующими требованиями: 1) подсистемы l^3 должны обладать достаточно большим числом степеней свободы, чтобы они могли быть описаны статистически; 2) объемы l^3 в то же время следует выбрать настолько малыми, чтобы они оказались пригодными при детальном выяснении роли флуктуации в активационных процессах.

Статистическая термодинамика применима к объемам l^3 при условии, что: а) они квазизамкнуты; б) квантовые неопределенности термодинамических величин, относящихся к подсистемам l^3 (энтропия и т. д.), пренебрежимо малы. Требованию «а» удовлетворим, если примем, что [2]:

$$l = al_0\,(a > 1) \tag{2}$$

при условии

$$l \gg \frac{\alpha}{\varepsilon_0 + \varepsilon_0'}, \tag{3}$$

где αl^3 — энергия поверхностного взаимодействия подсистем l^3: ε_0' — энергия единицы объема при температуре $T = 0°$ K; ε_0 — средняя энергия теплового возбуждения, отнесенная к единице объема *; l_0 — средняя длина свободного пробега частиц (квазичастиц), осуществляющих перенос энергии в теле [2,5]. Условие «б» будет выполнено, если потребовать, чтобы $\tau \gg \frac{\hbar}{kT}$ [3]. Время τ можно оценить, рассматривая носители энергии (например, фононы) как диффундирующие частицы с коэффициентом диффузии $D_\varepsilon = l_0^2 / \tau_0$, где τ — среднее время свободного пробега. Тогда по порядку величины $\tau = l^2 / D_\varepsilon$, или

$$\tau = a^2\tau_0. \tag{4}$$

Выполнение условия «б» будет обеспечено, если принять

$$a\tau_0 \gg \frac{\hbar}{kT}. \tag{5}$$

К подсистемам l^3, подчиняющимся неравенствам (2), (3) и (5), применима статистическая термодинамика. Степень точности термодинамического описания объема l^3 характеризуется величиной средней относительной флуктуации энергии γ. Если m — число степеней свободы подсистемы l^3, то $\gamma \sim m^{-1/2}$, а в конденсированном теле $m \approx \beta \frac{l^3}{d^3}$. Поэтому условие $\gamma \leqslant 1$ примет вид

$$\gamma \approx \left(\frac{d}{\beta^{1/3} a l_0}\right)^{3/2} \leqslant 1. \tag{6}$$

Теперь следует ограничить величину l сверху. В силу того что конденсированные тела представляют систему сильно взаимодействующих частиц, каждый элементарный акт разрыва связей на одной частице представляет кооперативный эффект, в котором участвует не одна частица, а много; строго говоря, все тело. Но так как взаимодействие между частицами в теле распространяется с ограниченной скоростью, то можно выбрать достаточно малую область l^3, которая благодаря быстрому переносу энергии успевает «принять участие» в единичном акте. Влиянием остальной части тела пренебрегаем. Для применения к расчету вероятности элементарного акта процесса статистических методов необходимо, чтобы подсистема l^3 между двумя последовательными актами разрыва связей успевала приходить в равновесие. Для установления равновесия в объеме l^3 требуется время порядка $a\tau_0$. Поэтому выберем l^3 настолько малым, чтобы за время $a\tau_0$ в нем совершалось в среднем не более одного элементарного акта активационного процесса, т. е.

$$\tau' \gg a\tau_0, \tag{7}$$

где τ' — средний интервал времени между двумя последовательными единичными актами разрыва связей в объеме l^3. К этому же условию приходим, исходя из предположения о конечной скорости распространения взаимодействия и соотношения неопределенностей, так как

$$kT > \frac{\Delta}{m} \gtrsim \frac{\hbar}{a\tau_0} \quad \text{или} \quad l^2 \leqslant \frac{\Delta d^3}{\beta \hbar l_0}\tau_0; \ \frac{l^3}{d^3} > \frac{\Delta}{\beta kT}. \tag{8}$$

---

* Для твердых тел при не очень низких температурах $\varepsilon_0 \approx \frac{kT}{d^3}$, где d^3 — атомный объем; k — постоянная Больцмана.

Отсюда вытекает условие «медленности» процесса:

$$\left(\frac{l}{l_0}\right) \ll \left(\frac{\tau'}{\tau_0}\right), \tag{9}$$

которое создает возможность его квазистатического описания. Более быстрые процессы не рассматриваются.

Среднее число элементарных актов в единицу времени в однородной системе с объемом V равно

$$N_1 = w\,\frac{V}{l^3}, \tag{10}$$

где V/l^3 — число микроконтинуумов l^3 в объеме V; w — вероятность (отнесенная к единице времени) одного элементарного акта в одной подсистеме l^3.

Для расчета вероятности w предположим, что каждый элементарный акт совершается в два этапа.

1. Энергия всего объема l^3 в результате флуктуации несколько повышается, и он переходит в состояние C, характеризуемое энергией возбуждения $\varepsilon_c > \bar{\varepsilon}$, где $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_0 l^3$ — средняя энергия теплового возбуждения объема l^3, к этому этапу строго применима термодинамическая теория флуктуаций.

2. Возбужденное состояние C подсистемы l^3 распадается по схеме

$$C \rightarrow A + b, \tag{11}$$

где A — состояние объема l^3, b — частицы (квазичастицы), уносящие с собой энергию Δ' в d^3.

Физический смысл единичного процесса (11) состоит в следующем. После перехода в состояние C микроконтинуум l^3 находится в возбужденном состоянии в течение промежутка времени, который достаточно велик по сравнению с периодами колебаний отдельных частиц. Поэтому существует некоторая вероятность того, что за время $a\tau_0$ на одной или нескольких связях где-нибудь внутри объема l^3 случайно сконцентрируется избыточная тепловая энергия $\Delta' > \Delta$ и возникнет новое состояние A объема l^3. Подобный процесс аналогичен концентрации энергии и разрыву связей в больших молекулах [6] или распаду составного ядра [7]. Следовательно, координаты и время совершения каждого элементарного акта (11) указываются лишь с точностью до величины l^3 и промежутка времени $a\tau_0$. Но так как с макроскопической точки зрения эти величины весьма малы, то такая точность для целей физической кинетики вполне достаточна.

Вычислим вероятность акта (11). Совершенно очевидна аналогия между этой задачей и задачей о вероятности распада составного ядра в статистической теории ядерных реакций. Поэтому частично воспользуемся расчетами последней, следуя при этом работе [7]. Предполагаем, что в каждом элементарном акте (11) участвует весь объем l^3, а влиянием остальной части тела на единичный процесс можно пренебречь. К совокупности элементарных актов, протекающих в V/l^3 подсистемах, применим принцип детального равновесия

$$g_C w_{Ab}^{C}(\varepsilon_b) = g_A g_b w_{C}^{Ab}(\varepsilon_b), \tag{12}$$

где $w_{Ab}^{C}(\varepsilon_b)$ — вероятность процесса (11), отнесенная к единице времени и единичному интервалу энергии; $w_{C}^{Ab}(\varepsilon_b)$ — вероятность обратного процесса; g_C, $g_A g_b$ — статистические веса подсистем в состояниях C и A. Подсистема l^3 характеризуется энтропией $S(\varepsilon)$ и температурой $T(\varepsilon)$. Выражая $w_{C}^{Ab}(\varepsilon_b)$ через сечение обратного процесса, подставляя обычные выражения для статистических весов и проводя вычисления, вполне аналогичные расчетам статистической теории ядерных реакций

7], получим для интегральной вероятности распада (11), безотносительно к величине ε_b, следующую формулу:

$$w' = \int w_{Ab}^{C}(\varepsilon_b)\,d\varepsilon_b = \frac{kT}{\hbar}\exp\left\{\frac{S(\varepsilon_c-\Delta)-S(\varepsilon_c)}{k}\right\}. \qquad (13)$$

При этом мы воспользовались соотношениями

$$\varepsilon_C = \varepsilon_A + \varepsilon_b + \Delta \text{ и } \varepsilon_b \ll \varepsilon_C.$$

Для того чтобы найти w, нужно w' умножить на вероятность перехода подсистемы l^3 в возбужденное состояние C, возникающее в результате флуктуации, т. е. на множитель Больцмана. Тогда

$$w = \frac{kT}{\hbar}\exp\left\{\frac{S(\varepsilon_C-\Delta)-S(\varepsilon_C)}{k}\right\}\exp\left\{\frac{F_C-F}{kT}\right\}; \qquad (14)$$

где F, F_C — свободные энергии начального и возбужденного состояния объема l^3. Ввиду того что w, рассматриваемая как функция ε_C, имеет острый максимум (δ-образная функция), нет необходимости проводить интегрирование (14) по всем состояниям C. Острый максимум (14) означает, что подавляющая масса элементарных актов совершается в объемах l^3, достигших определенного значения энергии ε_C, которая соответствует состоянию микроконтинуума l^3 с избыточной энергией Δ.

Влияние внешнего поля можно учесть при помощи термодинамической «теории возмущений» [3], условие применимости которой запишем в виде

$$U_0 \ll \varepsilon_0, \qquad (15)$$

где U_0 — объемная плотность энергии внешнего поля.

В случае электрического поля (15) примет вид

$$U_{0e} = \frac{\mu E^2}{8\pi} \ll \varepsilon_0 \qquad (16)$$

(μ — диэлектрическая проницаемость, E — напряженность поля).

Ввиду очень большой разницы между ε_0 и U_0 вероятности w' разрыва связей, соответствующие значению ε_C, находимому из условия максимум (14) для невозмущенной системы, в первом приближении теории возмущений не изменяются под влиянием внешних воздействий. Последние лишь нарушают симметрию в частоте появления состояний C, благоприятных для прямых и обратных единичных актов, путем слабого изменения значения средней энергии $\bar{\varepsilon}$ подсистемы l^3, вокруг которого происходят флуктуационные колебания. Это обстоятельство и приводит к необратимости процесса. Учитывая, что $\Delta \ll \bar{\varepsilon}$, получим в первом приближении

$$w = \frac{kT}{\hbar}\exp\left\{-\frac{\Delta-\bar{U}_0 l^3}{kT}\right\}. \qquad (17)$$

Подставив (17) в (10), найдем

$$N_1 = \frac{V_k T c}{l^3\hbar}\exp\left\{-\frac{\Delta-\bar{U}_0 l^3}{kT}\right\}, \qquad (18)$$

$$\bar{U}_{0e} l^3 = \frac{E_0 l^3}{2}(P_c - P) \sim E_0 \qquad (19)$$

(c — относительная концентрация частиц, подвергающихся действию поля — ионы, полярные молекулы и т. д.). Неравенство (9) можно записать в виде

$$\left(\frac{l}{l_0}\right) \ll \left(\frac{\hbar}{kT\tau_0}\right)\exp\left\{\frac{\Delta}{kT}\right\}. \tag{20}$$

Последнее условие представляет слабое ограничение, так как выполняется при $\Delta \sim 3kT \div 4kT$. Из (5), (7) и (17) следует, что предлагаемым методом могут рассматриваться процессы в полях, удовлетворяющих условию

$$\overline{U}_0 < \frac{\Delta}{l_3}\cdot \tag{21}$$

Из (17) и (18) вытекает, что «слабыми» полями следует считать поля, подчиняющиеся неравенству

$$\overline{U}_0 l^3 \ll kT. \tag{22}$$

Величина l_0 может быть оценена по теплопроводности [2, 5], параметр a равен по порядку величины нескольким единицам. Численное его значение должно быть найдено из опыта. При $kT \approx 4\cdot 10^{-14}$ эрг и $l^3 \approx 10^{-18} \div 10^{-19}$ см^3 неравенство (22) удовлетворяется вплоть до значений E порядка $10^4 \div 10^5$ V см$^{-1}$. Из (22) следует, что понятие «слабого» поля является относительным и существенно зависит от T: с понижением температуры значения E, удовлетворяющие (22), падают, а при низких T, когда l велико, могут стать малыми. Так как внешнее поле представляет лишь слабое возмущение, приводящее к направленному «дрейфу» на общем флуктуационном «фоне», то для оценки числа N_2 элементарных актов, ответственных за направленный процесс, нужно из N_1 исключить число $N_1' = \frac{V}{l^3} w_-$ обратных процессов, где w_- находим из (17), заменяя $\overline{U}_0$ на $(-\overline{U}_0)$, т. е.

$$w_- = \frac{kT}{\hbar}\exp\left\{-\frac{\Delta + \overline{U}_0 l^3}{kT}\right\}. \tag{23}$$

Тогда

$$N_2 = \frac{2VkTc}{l^3\hbar}\exp\left\{-\frac{\Delta}{kT}\right\}\operatorname{sh}\left\{\frac{\overline{U}_0 l^3}{kT}\right\}. \tag{24}$$

В полях, удовлетворяющих (22), получим

$$N_2 = \frac{2V\overline{U}_0 c}{\hbar}\exp\left\{-\frac{\Delta}{kT}\right\}\left[1 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\overline{U}_0 l^3}{kT}\right)^2 + \ldots\right]. \tag{25}$$

Отметим, что весь метод применим не только при постоянных внешних воздействиях, но и в переменных полях при условии

$$t_0 \gg a^2\tau_0, \tag{26}$$

где t_0 — время, характеризующее скорость изменения внешнего поля (в периодических полях с частотой ω $t_0 = 1/\omega$). Ввиду того что $a^2\tau_0$ с макроскопической точки зрения весьма мало, полученные выше формулы применимы вплоть до частот порядка 10^9 сек$^{-1}$. Если скорость изменения электрического поля удовлетворяет (26), а степени неоднородности поля и концентрации частиц таковы, что в пределах объемов l^3 их можно считать однородными, то тело может быть описано в терминах неполного равновесия, которое определим путем задания средних значений физических величин (напряженностей, концентраций и т. д.), относящихся к объемам l^3. К таким усредненным величинам применимы соотношения электродинамики сплошных сред [9].

2. Об ионной проводимости

Рассмотрим ионы одного типа с зарядом q, число которых в единице бъема равно n. Воспользуемся обычной формулой для ионной прово-имости:

$$\lambda = \frac{\mathbf{J}}{\mathbf{E}} = \frac{q^2 n}{kT} D_e \qquad (27)$$

найдем коэффициент диффузии D_e в электрическом поле.

Величина c/w представляет время между двумя последовательными мещениями ионов в объеме l^3. Но в нем находится l^3/d^3 частиц, кото-ые благодаря флуктуациям могут смещаться с одинаковой вероят-остью. Поэтому из вероятностных соображений следует, что в среднем, режде чем произойдут два последовательных смещения одного и того ке иона, совершится l^3/d^3 смещений других частиц. Поэтому среднее ремя τ_1 между двумя последовательными смещениями одного и того же она на расстояние δ равно

$$\tau_1 = \frac{l^3}{d^3 w}.$$

Подставляя (17), находим

$$\tau_1 = \frac{l^3 kT}{d^3 \hbar} \exp\left\{\frac{\Delta - \overline{U}_{0e} l^3}{kT}\right\}. \qquad (28)$$

Пользуясь (28) и учитывая, что $D_e = \frac{\delta^2}{\tau_1}$ [2], получим

$$D_e = D_0 \exp\left\{\frac{\overline{U}_{0e} l^3}{kT}\right\}, \qquad (29)$$

де

$$D_0 = \frac{\delta^2 d^3 kT}{l^3 \hbar} \exp\left\{-\frac{\Delta}{kT}\right\} \qquad (30)$$

редставляет коэффициент диффузии в отсутствие поля. При помощи 29) и (27) найдем

$$\lambda = \frac{q^2 n D_0}{kT} \exp\left\{\frac{\overline{U}_{0e} l^3}{kT}\right\}. \qquad (31)$$

В полях, удовлетворяющих (22), получим

$$\lambda = \frac{q^2 n D_0}{kT}\left\{1 + \frac{\overline{U}_{0e} l^3}{kT} + \ldots\right\}. \qquad (32)$$

Если E_0 достаточно мало и можно пренебречь всеми членами в скобках, кроме единицы, то λ не зависит от E, и мы приходим к закону Ома. В противном случае он нарушается.

Исходя из (31), рассмотрим зависимость ионной проводимости от емпературы. Подставляя (30) и $n = n_0 \exp\left\{-\frac{\Delta_1}{kT}\right\}$ в (31), получаем

$$\lambda = \frac{q^2 n_0 \delta^2 d^3}{\hbar l^3} \exp\left\{-\frac{\Delta + \Delta_1 - \overline{U}_{0e} l^3}{kT}\right\}, \qquad (33)$$

где Δ_1 — работа, необходимая для образования одного иона; n_0 — число, не зависящее от T.

Известно, что у ряда ионных кристаллов кривая $\ln \lambda$ в зависимости от T имеет излом, который объясняют наличием разных сортов ионов. Формула (33) приводит к существованию излома без предположения о нескольких видах ионов. У твердых тел l_0 с возрастанием температуры уменьшается вначале быстро, а затем медленнее [5]. Следовательно, и l^3 будет уменьшаться вначале быстрее, а потом падение его почти прекратится (так как во всяком случае должно быть выполнено (8)). Согласно (33) λ зависит от конкурирующих множителей:

$$\exp\left\{\frac{\overline{U}_0 l^3}{kT}\right\}$$

с ростом T уменьшается, остальные экспоненты и $1/l^3$ растут, причем обе конкурирующие группы сомножителей зависят от T достаточно сильно. Поэтому с замедлением падения l^3 в достаточно узком интервале температур должен наблюдаться изгиб кривой $\ln \lambda$. В разных телах кривизна изгиба различна и зависит от характера изменения l_0 при возрастании температуры и, вообще говоря, от величины поля. В некоторых случаях вместо излома может появиться более плавный изгиб. В жидких диэлектриках такой изгиб для одного типа ионов не проявится, так как в жидкостях $l_0 \sim d$.

В рамках предлагаемого метода можно учесть влияние давления на ионную проводимость. Если тело подвергается механическим воздействиям, то оно также находится в состоянии неполного равновесия [3], которое определим путем задания средних значений упругой энергии

$$U_{0\sigma} l^3 = \frac{\sigma_{ik} u_{ik}}{2} l^3$$

(σ_{ik}, u_{ik} — компоненты тензоров напряжения и деформации) в микроконтинуумах l^3 [10]. Объемы l^3 предполагаются деформированными однородно. Поэтому при совместном действии электрического поля и механических воздействий формулы (17) и (33) примут вид

$$w_e = \frac{kT}{\hbar} \exp\left\{-\frac{\Delta - \overline{U}_{0e} l^3 - \overline{U}_{0\sigma} l^3}{kT}\right\} \tag{34}$$

и

$$\lambda = \frac{q^2 n_0 \delta^2 d^3}{l^3 \hbar} \exp\left\{-\frac{\Delta + \Delta_1 - \overline{U}_{0e} l^3 - \overline{U}_{0\sigma} l^3}{kT}\right\}. \tag{35}$$

Было показано, что $\dfrac{\overline{U}_{0\sigma} l^3}{kT}$ может быть представлено в виде [10]

$$\frac{U_{0\delta} l^3}{kT} = \sigma B \sqrt{\frac{l^3}{kTK}}, \tag{36}$$

где K — модуль сжимаемости; σ — среднее напряжение в объеме l^3; B — величина порядка единицы. Формулы (34)—(36) дают возможность подойти с новой точки зрения к вопросу о влиянии давления и температуры на ионную проводимость, включая и низкие температуры. С понижением температуры коэффициент при σ, равный $B\sqrt{\dfrac{l^3}{kTK}}$, возрастает. Такой общий вывод согласуется с экспериментальными данными. Степень же влияния давления на ионную проводимость обусловлена величиной отношения (36), которое зависит не только от σ, но и от свойств самого тела, а также от температуры.

3. О некоторых релаксационных явлениях в электрических полях

Предлагаемый метод может быть также применен для изучения кинетики явлений, обусловленных тепловым движением молекул ионов и т. д. в переменных полях, удовлетворяющих (26). Свободная энергия единицы объема тела в электрическом поле записывается в виде

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_e,$$

де Ψ_0, Ψ_e — ее тепловая и электрическая части [9]. В случае отсутствия рассеяния энергии при изменении поля $\delta\Psi = \delta\Psi_e$, а $\delta\Psi_0 = 0$. В реальных телах рассеяние энергии приводит к изменению Ψ_0, т. е. $\Psi_0 \neq 0$. Поэтому $\delta\Psi = \delta\Psi_0 + \delta\Psi_e$. Ввиду того что тело находится в неполном равновесии, его свободная энергия должна иметь относительный экстремум, а следовательно:

$$\delta\Psi = \left(\frac{\partial\Psi_0}{\partial t} + \frac{\partial\Psi_e}{\partial t}\right)\delta t = 0, \tag{37}$$

где t — время. Величину $\frac{\partial\Psi_0}{\partial t}$ можно оценить из кинетических соображений. В каждом единичном акте происходит затрата работы Δ. Число же элементарных актов, ответственных за необратимый процесс, отнесенное к единице объема и к единице времени, равно согласно (24) (23) и (17) $\frac{(w_e - w_-)}{l^3}c$, где w_e и w_- определяются (17), (24) и (23).

Поэтому работа, необратимо затрачиваемая в единицу времени, равна

$$\frac{c\Delta\,(w_e - w_-)}{l^3}.$$

Ее можно по порядку величины отождествить с $\frac{\partial\Psi_0}{\partial t}$. В таком случае

$$\frac{\partial\Psi_0}{\partial t} \approx \frac{c\Delta}{l^3}(w_e - w_-). \tag{38}$$

Подставляя (38) в (37), получим

$$\frac{\partial\Psi_e}{\partial t} \approx -\frac{c\Delta}{d^3\tau_e}, \tag{39}$$

где

$$\tau_e = \frac{l^3}{d^3(w_e - w_-)} \tag{40}$$

играет роль времени релаксации. Физический смысл τ_e состоит в том, что оно представляет минимальное время, необходимое для того, чтобы все частицы успели принять участие в «дрейфе», накладывающемся на общий «фон» флуктуационных смещений (или вращений). В тех телах, в которых значение Δ для диффузии и потерь одно и то же, время τ_e при помощи (23) и (30) легко связывается коэффициентом диффузии D_0:

$$\tau_e = 2\tau_2\,\mathrm{sh}^{-1}\left\{\frac{\overline{U}_{0e}l^3}{kT}\right\}, \tag{41}$$

где

$$\tau_2 = \frac{\delta^2}{D_0}; \tag{42}$$

В полях, удовлетворяющих (22), τ_e можно представить в виде

$$\tau_e = \frac{\tau_3 kT}{2\overline{U}_{0e}d^3}(1 - x + x^2 - \ldots), \tag{43}$$

где

$$\tau_3 = \frac{\hbar}{kT}\exp\left\{\frac{\Delta}{kT}\right\}, \tag{44}$$

а

$$x = \frac{1}{3!}\left(\frac{\overline{U}_{0e}l^3}{kT}\right)^2 + \frac{1}{5!}\left(\frac{\overline{U}_{0e}l^3}{kT}\right)^4 + \ldots$$

Формулы (40)—(44) показывают, что τ_e зависит от величины поля и от температуры. При $T = \mathrm{const}$ и $\overline{U}_{0e} \to 0$ $\tau_e \to \infty$. Наоборот, при увеличении $\overline{U}_{0e}$ τ_e падает. Пользуясь (41) и (42) и учитывая, что коэффициент вязкости $\eta \sim \frac{kT}{D_0}$, найдем

$$\tau_e \sim \frac{\delta^2\eta}{kT}\,\mathrm{sh}^{-1}\left\{\frac{\overline{U}_{0e}l^3}{kT}\right\}. \tag{45}$$

Кинетическое уравнение (39) легко решается при условии, что в (43) можно пренебречь в скобках всеми членами, кроме единицы. Не проводя этого решения, ограничимся качественным рассмотрением вопроса о рассеянии энергии в общем виде. Возможны три различных случая:

$$\omega \gg \frac{1}{\tau_e};\quad \omega \ll \frac{1}{\tau_e}:\quad \omega\tau_e \sim 1. \tag{46}$$

Рассеяние энергии за один период можно оценить по формуле

$$\Delta\Psi \approx \frac{\partial\Psi_e}{\partial t}\cdot\frac{1}{\omega} = -\frac{\Delta c}{d^3\tau_e\omega}. \tag{47}$$

При условии $\tau_e\omega \gg 1$ потери малы. Физический смысл этого состоит в том, что за время $1/\omega$ не успеет установиться «дрейф», ответственный за рассеяние энергии. Отметим, что при увеличении E_0 (при $\omega = \mathrm{const}$ и $T = \mathrm{const}$) произведение $\tau_e\omega$ уменьшается, а, следовательно, потери растут. Это объясняет, почему в сильных полях, даже при больших частотах, диэлектрики нагреваются. Третье из неравенств (46) соответствует своеобразному «резонансу»: все частицы в «дрейфе» успевают следовать за полем, но не проявляется компенсирующее влияние поляризации, которое мешает «дрейфу». Такое влияние будет существенным при условии $\frac{1}{\omega} \gg \tau_e$. В этом случае «эффективность» каждого цикла в отношении рассеяния энергий меньше, и в уравнении (47) появится фактор «эффективности» $\beta_e < 1$, сравнительно медленно падающий с уменьшением частоты. Таким образом, максимум потерь соответствует условию $\tau_e\omega \sim 1$. Увеличение поля смещает этот максимум в сторону более высоких частот (при $T = \mathrm{const}$) или низких температур (при $\omega = \mathrm{const}$). Возрастание T сдвигает максимум в сторону меньших полей (при $\omega = \mathrm{const}$) или высоких частот (при неизменной амплитуде поля).

Полученные результаты позволяют связать процессы, происходящие в диэлектриках в электрических полях, с теплопроводностью и другими неэлектрическими величинами. Для твердых диэлектриков это означает, что теория активационных процессов в них оказывается связанной с принципиальными вопросами квантовой теории твердого тела.

Параметр l, фигурирующий в приведенных формулах, должен быть определен из опыта. Его можно найти при изучении одних явлений в системе (например, ионной проводимости) и применить для расчета других однотипных явлений (например, потерь, обусловленных ионными перебросами).

Изложенные выше применения предлагаемого метода расчета скоростей активационных процессов не исчерпывают его возможностей. Он может быть использован и при рассмотрении других явлений, связанных с движением и перегруппировкой частиц вещества, требующих энергии активации.

В заключение выражаю сердечную благодарность Б. Н. Финкельштейну за постоянное внимание и интерес к работе, ценные дискуссии и советы. Весьма признателен А. С. Компанейцу и Г.И. Сканави за обсуждение и замечания.

Примечание при корректуре. В работе [11] показано, что изложенный метод приводит к появлению предэкспоненциального множителя, зависящего от Δ. Подобный множитель появится и в (17), (18). Этот результат получим, если допустим, что в равновесной однородной системе энергия ε (и внутренние параметры f) N областей l^3 представляют N-мерный стационарный эргодический гауссовый процесс $\vec{\varepsilon}\,(t, \Omega)$ (и $\mathbf{f}\,(t, \Omega)$) [12] с компонентами $\varepsilon_p\,(t, \Omega)(f_p\,(t, \Omega)$, $p=1, 2, \ldots, N)$ с конечными средними $\overline{\varepsilon}$ (и $\overline{f}$) и дисперсиями α^2. Спектр его ограничен частотой $\omega_0 < \frac{l_0}{\tau_0 l}$. Тогда $\vec{\varepsilon}\,(t,\Omega)$ (и $\mathbf{f}\,(t, \Omega)$) полностью определяются значениями в точках с интервалами ${}^1/_2\omega_0$ [13]. Разобьем интервал E изменения ε на отрезки $\Delta\varepsilon$, равные среднему изменению ε за время $1/2\omega_0$. Под значением $\varepsilon_p\,(t, \Omega)$ понимаем величину, определяемую при помощи обобщенного процесса [14], заданного на пространстве основных функций, равных нулю вне интервалов $1/2\,\omega_0$ и нормированных на единицу. Состояние системы на протяжении интервала $\Delta\tau \lessgtr \omega_0^{-1}$ характеризуем числами заполнения b_k интервалов $\Delta\varepsilon_k$. Множество единичных актов активационного процесса ставим в соответствие с конечным (счетным) множеством скачков непрерывного стационарного процесса [15]. Выберем l так, чтобы изменение ε за время $\frac{l}{l_0}\,\tau_0$ было меньше Δ. Неравновесную систему, удовлетворяющую (1), описываем при помощи процессов со стационарными приращениями [12, 14], которые в интервалах Δt считаем стационарными. Влияние внешнего поля $U_0\,(f, g)$, не меняющего гауссового характера процесса, приводит в первом приближении к появлению множителя

$$\exp\left\{\frac{U_0\,(\overline{f_c}, g) - U_0\,(f, g)}{\alpha^2}\; l^3\,(\varepsilon_c - \overline{\varepsilon})\right\},$$

где g — внешний параметр.

Цитированная литература

1. Фастов Н. С., Финкельштейн Б. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 249 (1958).
2. Гуревич Л. Э., Основы физической кинетики.— Гостехтеоретиздат, 1940.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика.— Гостехтеоретиздат, 1951.
4. Леонтович М. А., Введение в термодинамику. — Гостехтеоретиздат, 1951.
5. Пайерлс Р., Квантовая теория твердых тел.— ИЛ, М., 1956.
6. Landau L., Phys. Z. Sow., **10**, 67 (1936).
7. Ахиезер А., Померанчук И., Некоторые вопросы теории ядра.— Гостехтеоретиздат, 1948.
8. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций.— ИЛ, М., 1948.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Электродинамика сплошных сред.— Гостехтеоретиздат, 1958.
10. Хаит Ю. Л., Сообщение на I Совещании по релаксационным явлениям в металлах и сплавах, Москва, 1958; Сообщение на Всесоюзном совещании по физике прочности, Харьков, 1958.
11. Рогинский С. З., Хаит Ю. Л., Докл. АН СССР, **130**, 366 (1960).
12. Яглом А. М., Усп. мат. наук, **7**, 3 (1952).
13. Беляев Ю. К., Теория вероятностей и ее применения, **4**, 437 (1959).
14. Гельфанд И. М., Докл. АН СССР, **100**, 853 (1955); Ито К., Сб. «Математика», № 1 : 3, стр. 139.— ИЛ, М., 1957.
15. Бартлетт М. С., Введение в теорию случайных процессов. — ИЛ, М., 1958.

ДИСКУССИЯ

В. И. Оделевский (по докладу И. Ц. Ляста).— В докладе И. Ц. Ляста речь идет о стронций-висмут-титанатах (СВТ), которые в простейшем случае можно представить в виде твердого раствора вычитания с недостатком атомов в стронций-висмутовой части решетки.

Количественное сравнение теории с опытом производилось для состава СВТ с 10% замещения (т. е. при $x = 0{,}1$), причем докладчик считал концентрацию диполей малой, не превосходящей 1%, и это предположение являлось существенным. В действительности же при $x = 0{,}1$ концентрация диполей велика. Так, концентрация вакансий, вычисленная по отношению к сумме крупных катионов и вакансий, равна

$$C_{\text{В}} = \frac{x}{3} = \frac{0{,}1}{3} \approx 3{,}3\%.$$

Однако в рассматриваемой теории речь идет не о дырках, а о релаксаторах, образуемых ионами титана, примыкающими к дырке, число которых равно 8.

Таким образом, концентрация диполей, отнесенная к числу крупных катионов, равна: $3{,}3 \times 8 \approx 26\%$. Очевидно, что такая концентрация никак не может считаться малой.

Кроме того, мне не ясно, в какой мере расчеты И. Ц. Ляста соответствуют идеям теории поляризации Кирквуда; они, пожалуй, ближе к теории Онзагера; в теории Кирквуда большую роль играет ассоциация жестких диполей, между тем в доложенной работе взаимодействие такого типа не учитывалось.

Г. И. Сканави (по докладу И. Ц. Ляста).— Наиболее трудным вопросом в теории поляризации конденсированных сред является вопрос об учете диполь-дипольного взаимодействия, особенно в переменных полях.

В случае малой концентрации диполей это взаимодействие можно с бо́льшим или меньшим успехом учесть в теории поляризации в статических полях. Существующие теории поляризации в переменных полях учитывают взаимодействие диполей с помощью метода локального поля.

Однако этот метод не может применяться при большой концентрации диполей. Насущной задачей теории является достаточно строгий учет диполь-дипольного взаимодействия в переменных полях при большой концентрации диполей.

В конкретном случае поляризации стронций-висмут-титанатов, как я указывал в своем докладе, концентрация квазидиполей может быть меньше концентрации вакансий в стронциевой части решетки, если квазидиполи создаются лишь ассоциированными вакансиями. В этом случае допустимо предположение о малой концентрации квазидиполей, сделанное в докладе И. Ц. Ляста. Для переменных полей тогда можно пользоваться методом локального поля и представлением об асимметричной функции распределения квазидиполей.

И. Ц. Ляст.— Мне представляется, что учет теории Кирквуда в моей работе сделан достаточно полно, однако в докладе за недостатком времени я не смог подробно осветить этот вопрос.

К. Б. Толпыго (по докладу В. Л. Гинзбурга *).— Мне кажется, что имеется тесная аналогия между направлением доложенной работы В. Л. Гинзбурга и работы С. И. Пекара, в которой также рассматривается пространственная дисперсия $\varepsilon(k)$ (k — волновое число), и некоторыми другими направлениями, в которых распространение волн в кристалле обсуждается в связи с колебаниями кристаллической решетки с учетом запаздывающего взаимодействия. Если заменить график зависимости частоты колебаний в кристаллической решетке от длины волны графиком зависимости квадрата показателя преломления от частоты $n^2(\omega)$, то можно получить соответствующую формулу для пространственной дисперсии. Действительно, при учете высших членов разложения в зависимости $\omega = \omega\,(k)$ формула зависимости $n^2 = n^2(\omega)$ будет включать и пространственную дисперсию. Этот метод является, конечно, частным по сравнению с феноменологическим методом, который основан на использовании разложения D по E, $\dfrac{\partial E}{\partial x}$ и т. д. Однако если мы хотим проводить количественные сравнения, делать количественные оценки эффектов пространственной дисперсии, то легче пользоваться частным методом рассмотрения колебаний кристаллов, требующим, естественно, учета конкретного взаимодействия атомов. Однако надо сказать, что то, что мне удалось сделать в этом направлении, приводит к довольно пессимистическим выводам. Оказывается, что следующие тензоры, начиная с тензоров третьего ранга, очень малы.

Действительно, зависимость $\varepsilon\,(k)$ приходится разлагать по степени отношения постоянной решетки к длине волны, а для инфракрасной области спектра эта величина составляет примерно $10^{-4} \div 10^{-5}$.

Таким образом, для дисперсии в инфракрасной области у кристаллов с центральной симметрией, например для NaCl, эффект будет второго порядка, т. е. $10^{-8} \div 10^{-10}$.

---

* Доклад В. Л. Гинзбурга «Об электромагнитных волнах в изотропных и кристаллических средах при учете пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости» — опубликован в «Журн. эксперим. и теор. физ.», 34, 1593 (1958).

Я пробовал считать двойное лучепреломление в NaCl. Оно оказалось настолько малым, что для его обнаружения необходим кристалл толщиной в несколько метров.

Если перейти к кристаллам без центра симметрии, например к кристаллам алмаза, где мы имеем члены $\gamma_{ikl}\frac{\partial E_k}{\partial x_l}$, то разложение $\omega(k)$ будет начинаться с членов первого порядка. Поэтому двойное лучепреломление в таком кубическом кристалле оказывается более ощутимым. Разность показателей преломления лучей получается порядка 10^{-5}, что находится уже на пределе точности измерения $n(\omega)$. Однако, к сожалению, этот эффект можно заметить только в области собственных частот кристалла, где поглощение волн становится заметным.

Б. Н. Финкельштейн (по докладу К. Б. Толпыго).— Я хочу остановиться на той части работы К. Б. Толпыго, которая касается введения дробных зарядов в бинарных диэлектриках. Последовательная микроскопическая теория гетерополярной решетки дала бы, кроме ионной связи, еще какой-то вклад и в гомополярную связь, т. е. привела бы к результату, который здесь был получен на основе некоторой модели.

Подобные представления развивались применительно к металлическим сплавам в работах Н. Ф. Мотта и А. Г. Самойловича по электронной теории двойных металлических систем (α-латуни).

Теория диэлектриков находится в более выгодном положении, чем теория металлов. В настоящее время при изучении металлических сплавов ощущается острая необходимость в динамической теории кристаллической решетки даже для понимания равновесных свойств. Последние для своего описания требуют учета не только конфигурационной энергии, но и вибрационной. В области диэлектриков в этом отношении достигнуты большие успехи, о чем свидетельствует работа докладчика.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Ф. И. ВЕРГУНАС и П. Е. РАМАЗАНОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ТЕПЛОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ

Введение

Тангенс угла диэлектрических потерь и емкость конденсатора, содержащего кристаллофосфор, возрастают при возбуждении последнего ультрафиолетовым светом. Это явление называют фотодиэлектрическим эффектом (ф.д.э.).

На рис. 1 приведена энергетическая схема простейшего кристаллофосфора, содержащего уровни локализации одной глубины и центры свечения одного сорта. При возбуждении фосфора центры свечения ионизуются (переход *1*). Появляющиеся при этом электроны проводимости могут рекомбинировать, излучая свет люминесценции (переход *2*), или локализоваться на уровнях прилипания (переход *3*). Как свободные, так и локализованные электроны, появляющиеся в результате возбуждения фосфора, могут обусловливать ф.д.э.

В случае монокристаллов легко определить, свободные или локализованные электроны ответственны за ф. д. э. В случае же мелкокристаллических порошков (кристаллофосфоры получаются только в таком виде) этот вопрос решить очень трудно. Электроны проводимости вызывают поляризацию зерен, электроны локализованные создают способные поляризоваться центры. В обоих случаях при возбуждении фосфора возрастает емкость, что формально можно связать с возрастанием диэлектрической проницаемости ε.

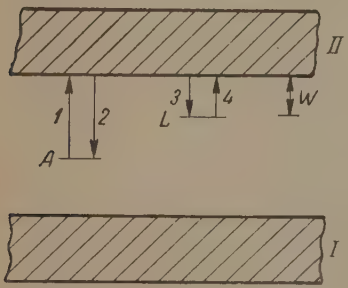


Рис. 1. Зонная модель простейшего кристаллофосфора: *I* — валентная зона; *II* — зона проводимости; *A* — уровни активатора; *L* — уровни локализации

Модель поляризующихся центров представляют по-разному. По мнению одних авторов [1], в электрическом поле электроны упруго смещаются в пределах центра, создавая дополнительный дипольный момент, при этом тепловое движение не играет никакой роли; другие [2] представляют модель поляризующегося центра в виде потенциальной ямы глубиной W с внутренним потенциальным барьером глубиной U, разделяющим два возможных положения равновесия локализованного электрона (рис. 2). В электрическом поле электроны смещаются преимущественно в одном направлении, создавая добавочный дипольный момент. Эта картина аналогична ионной тепловой поляризации [3], только здесь роль слабо связанных ионов играют электроны.

Если центры локализации упруго поляризуются, то легко определить, проводимость или локализованные электроны обусловливают ф. д. э. Если же центры дают тепловую поляризацию, то этот вопрос решить трудно, особенно, если принять во внимание зависимость концентрации свободных и локализованных электронов от температуры и интенсивности возбуждающего света E.

В самом деле, если за ф. д. э. ответственна проводимость в зернистом образце, то фосфор с проводящими зернами и практически непроводящей прослойкой можно заменить эквивалентной схемой двух последовательно соединенных конденсаторов, один из которых зашунтирован активным сопротивлением, уменьшающимся с возрастанием концентрации свободных электронов [4]. Приращение $\operatorname{tg}\delta$ и емкости C такой системы с учетом зависимости концентрации свободных электронов N от T и E в виде

$$N = ME^{1/2}\exp\left(-\frac{W}{2kT}\right) \tag{1}$$

описываются следующими формулами [5]:

$$\Delta\operatorname{tg}\delta = \frac{(B/\omega)E^{1/2}\exp(-W/2kT)}{1+\frac{AE}{\omega^2}\exp\left(\frac{W}{kT}\right)}; \tag{2}$$

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{1}{1+\frac{\omega^2}{AE}\exp\left(\frac{W}{kT}\right)}. \tag{3}$$

Здесь M, B и A — константы; ω — круговая частота электрического поля; E — интенсивность возбуждающего света; T — температура; W — глубина уровней локализации, с которых при данной температуре происходит термическое высвобождение электронов (переход 4, рис. 1).

Из (2) и (3) следует, что с возрастанием ω, T или E $\Delta\operatorname{tg}\delta$ проходит через максимумы, которые можно найти из соотношений

$$\omega_m = A^{1/2}E^{1/2}\exp\left(-\frac{W}{kT}\right); \tag{4}$$

$$T_m = \frac{W}{K}\frac{1}{\ln\frac{EA}{\omega}}; \tag{5}$$

$$E_m = \frac{\omega^2}{A}\exp\left(\frac{W}{kT}\right). \tag{6}$$

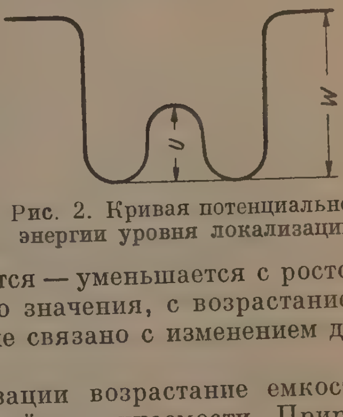


Рис. 2. Кривая потенциальной энергии уровня локализации

В области этих максимумов ΔC резко меняется — уменьшается с ростом частоты или возрастает, достигая постоянного значения, с возрастанием T или E (см.(3)), причем изменение емкости не связано с изменением диэлектрической проницаемости ε.

В случае электронной тепловой поляризации возрастание емкости пропорционально возрастанию диэлектрической проницаемости. Приращения $\operatorname{tg}\delta$ и ε при возбуждении фосфора можно определить по формулам, полученным для тепловой ионной поляризации в [3], если учесть зависимость концентрации заполненных ловушек n от E и T [6] в виде

$$n = FE^{1/2}\exp\left(\frac{W}{2kT}\right), \tag{7}$$

где $F = \text{const}$.

С учетом (7) формулы монографии [3] принимают вид

$$\Delta\operatorname{tg}\delta = \frac{\frac{\omega}{T}SPE^{1/2}\exp\left(\frac{2U+W}{2kT}\right)}{\frac{\varepsilon_\infty\omega^2}{4\pi}S^2\exp\left(\frac{2U}{kT}\right)+\frac{PE^{1/2}\exp\left(\frac{W}{kT}\right)}{T}} \tag{8}$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi PE^{1/2}\exp\left(\frac{W}{2kT}\right)}{T\left[1+\omega^2S^2\exp\left(\frac{2U}{kT}\right)\right]}. \tag{9}$$

Здесь $S=\frac{1}{2\nu}$; ν — частота колебания электрона в потенциальном минимуме; P — константа. Остальные обозначения прежние. В знаменателе формулы (9) мы пренебрегли $\frac{\varepsilon_\infty}{4\pi}$.

Из формулы (8) следует, что в отличие от ф. д. э., обусловленного проводимостью, в случае тепловой поляризации $\Delta\,\mathrm{tg}\,\delta$ с возрастанием E не проходит через максимум, а стремится к постоянному значению. Частотный же и температурный максимумы имеются и в этом случае. Они могут быть определены из следующих условий:

$$\omega_m=\frac{4\pi E^{1/2}\exp\left(\frac{W-4U}{2kT}\right)}{\varepsilon_\infty TS^2}, \tag{10}$$

$$\frac{\omega}{E^{1/2}}\exp\left(\frac{U-W/4}{kT_m}\right)=\ln\left[\frac{U}{k}\frac{P}{T_m^2}\frac{4\pi}{\varepsilon_\infty S^2\left(\frac{2U-W}{2kT_m}-1\right)}\right] \tag{11}$$

или

$$T_m=\frac{U\frac{W}{P}}{k\left(L-\ln\frac{\omega}{E^{1/4}}\right)}, \tag{12}$$

где

$$L=\ln\left[\frac{U}{k}\frac{P}{T_m^2}\frac{4\pi}{\varepsilon_\infty S^2\left(\frac{2U-W}{2kT_m}-1\right)}\right]^{1/2}.$$

Сравнивая формулы (4), (5) и (10), (12), мы видим, что в случае проводимости и в случае тепловой поляризации положение частотных и температурных максимумов $\Delta\mathrm{tg}\,\delta$ зависит от интенсивности возбуждающего света E. С уменьшением E они смещаются в сторону уменьшения частоты или возрастания температуры. Смещение T_m с изменением E в случае тепловой поляризации обусловлено температурным ходом концентрации поляризующих центров.

Интересно, что $\Delta\varepsilon$ в случае тепловой поляризации (формула (9)) не стремится к постоянному значению, как $\frac{\Delta C}{C_0}$ в случае проводимости, а проходит через максимум. Его можно найти из условия

$$\omega\exp\left(\frac{U}{kT_m}\right)=\left[\frac{1+W}{2kT_mS^2\left(\frac{4U-W}{2kT_m}-1\right)}\right]^{1/2}, \tag{13}$$

из которого видно, что температура максимумов $\Delta\varepsilon$ не зависит от интенсивности E.

Из формул (11) и (13) вытекают два интересных следствия.

1. Максимумы для $\Delta\mathrm{tg}\delta$ и $\Delta\varepsilon$ будут наблюдаться только до тех пор, пока $W<2U$ (формула (11) или пока $W<4U$ (формула 13)). В случае глубоких уровней, когда $W>2U$ или $W>4U$, для $\Delta\,\mathrm{tg}\,\delta$ и $\Delta\varepsilon$ будут монотонные температурные зависимости. Это обстоятельство является следствием температурного хода концентрации локализованных электронов.

2. Для $\Delta\,\mathrm{tg}\,\delta$ и $\Delta\varepsilon$ зависимости $\ln\omega$ от $1/T_m$ ложатся на прямые, наклон которых равен $\frac{U-W/4}{k}$ в случае $\Delta\,\mathrm{tg}\,\delta$ (формула (11)) и U/k в случае $\Delta\varepsilon$ (формула (13)). Следовательно, T_m для $\Delta\varepsilon$ должны быть смещены относительно соответствующих максимумов $\Delta\,\mathrm{tg}\,\delta$ в сторону высоких температур.

Таким образом, ф. д. э., обусловленный проводимостью, можно отли-ить от ф. д. э. за счет тепловой поляризации по характеру температурной ависимости $\Delta\varepsilon$, полученной при разных ω и E; по характеру зависимости $\Delta\,\mathrm{tg}\,\delta$ от E и из сопоставлений зависимостей $\ln\omega$, $1/T_m$ для $\Delta\,\mathrm{tg}\,\delta$ и $\Delta\varepsilon$. ругие зависимости одинаковы в случае проводимости и тепловой оляризации.

Целью настоящего исследования было выяснение механизма ф. д. э. ZnS — Cu, Fe-фосфоре. В работе [7] были получены данные, свидетель-твующие о том, что, по крайней мере, часть ф. д. э. в этом фосфоре е обусловлена проводимостью. Для окончательного решения этого опроса необходимы были более подробные исследования.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Ф. д. э. в ZnS — Cu, Fe-фосфоре измерялся куметром КВ-1. Методика змерения описана в [8]. Конденсатор с фосфором имел следующее устрой-ство. Слой фосфора толщиною 0,3 мм и площадью 5 см² наносили осажде-нием из ацетона на тонкую (0,03 мм) слюдяную пластинку, прикрывали второй такой же пластинкой и в таком виде помещали между двумя электродами, один из которых представлял собой латунный диск, а дру-

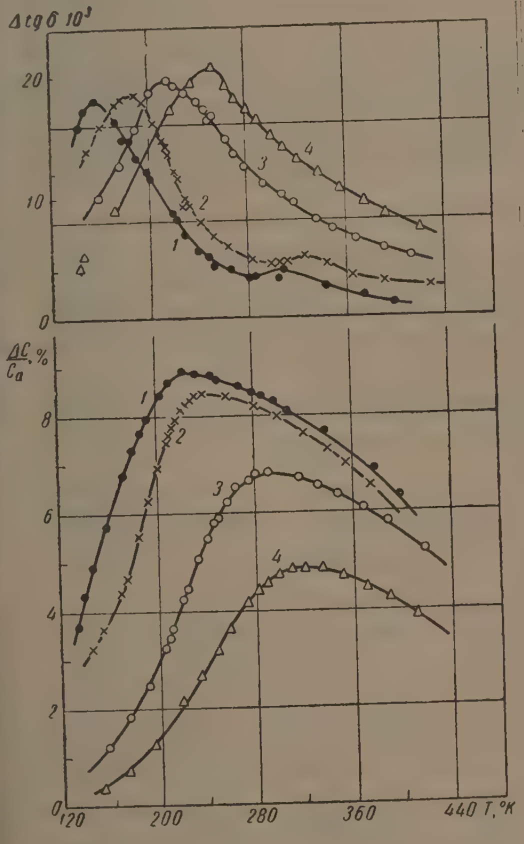


Рис. 3

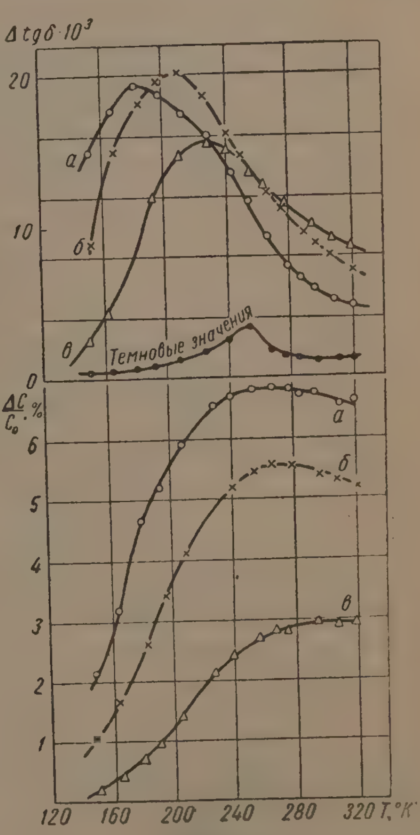


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости $\Delta\,\mathrm{tg}\,\delta$ и $\frac{\Delta C}{C_0}$ от температуры при возбуждении фосфора до равновесия, снятые при разных частотах электрического поля: *1* — 90,2 kHz; *2* — 282 kHz; *3* — 2,94 MHz; *4* — 9,69 MHz

Рис. 4. Зависимости $\Delta\,\mathrm{tg}\,\delta$ и $\frac{\Delta C}{C_0}$ от температуры, снятые при разных интенсивностях возбуждающего света: *а* — $E = 100\%$, *б* — $E = 13{,}2\%$; *в* — $E = 1{,}39\%$

гой — кольцо с медной сеткой (500 ячеек на 1 см^2). Прозрачный электрод обеспечивал возможность возбуждения фосфора УФ-светом и наблюдения за фосфоресценцией. Таким образом, мы имели дело со слоистым конденсатором — фосфор, слюда и воздух. Из данных, приведенных выше, следует, что наименьшей емкостью обладал фосфор; следовательно, он определял емкость системы. Темновая емкость системы C_0 не имела ни частотного, ни температурного хода; следовательно, характер зависимостей $\frac{\Delta C}{C_0}$ системы определялся характером зависимостей ΔC фосфора. Темновые значения $\operatorname{tg}\delta$ системы также не имели ни частотного, ни температурного хода. При возбуждении фосфора $\operatorname{tg}\delta$ системы возрастал на порядок; следовательно, характер изменения $\Delta\operatorname{tg}\delta$ фосфора определял характер зависимостей системы.

Для ZnS — Cu, Fe-фосфора, возбужденного до равновесия волной 365 mμ, были сняты температурные зависимости ф. д. э. при разных частотах (рис. 3) и разных интенсивностях возбужденного света (рис. 4). Из рисунков видно, что не только $\Delta\operatorname{tg}\delta$, но и $\frac{\Delta C}{C_0}$ имели температурные максимумы. Это уже говорило в пользу электронной тепловой поляризации, так как в случае ответственности проводимости за ф. д. э. $\frac{\Delta C}{C_0}$ не должно иметь температурных максимумов: с ростом T $\frac{\Delta C}{C_0}$ должно стремиться к постоянному значению (формула (3)). Правда, в случае ZnS — Cu [5], ф. д. э. которого полностью был обусловлен проводимостью, плато переходило в спад, но для всех частот и всех значений интенсивностей E начало спада совпадало с началом температуного тушения. В случае ZnS — Cu, Fe характер температурных зависимостей $\frac{\Delta C}{C_0}$ совсем иной — плато нет, температура начала спада зависит от частоты и не связана с температурным тушением. Следовательно, кривые рис. 3 никак нельзя истолковать с точки зрения проводимости: они скорее свидетельствуют в пользу тепловой электронной поляризации. В соответствии с поляризационным характером потерь находятся также сдвиги максимумов $\frac{\Delta C}{C_0}$ в сторону бóльших температур относительно максимумов $\Delta\operatorname{tg}\delta$ (рис. 3), независимость положения максимумов $\frac{\Delta C}{C_0}$ от E и смещение максимумов $\Delta\operatorname{tg}\delta$ вправо с уменьшением E (рис. 4).

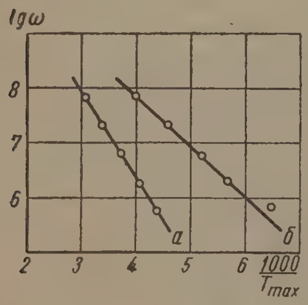


Рис. 5. Зависимости T_m от ω: а—для $\frac{\Delta C}{C_0}$ при $U=0{,}31$ eV; б — для $\Delta\operatorname{tg}\delta$ при $U-\frac{W}{3}=0{,}18$ eV

В случае тепловой поляризации зависимости $(\ln\omega,\ 1/T_m)$ для $\frac{\Delta C}{C_0}$ и $\Delta\operatorname{tg}\delta$ должны ложиться на прямые (формулы (11) и (13)) с наклоном, соответствующим U в случае $\frac{\Delta C}{C_0}$ и $U-W/4$ в случае $\Delta\operatorname{tg}\delta$. Чтобы проверить, выполняется ли это для нашего фосфора, мы построили по данным рис. 3 зависимости T_m от частоты для $\frac{\Delta C}{C_0}$ и $\Delta\operatorname{tg}\delta$ (рис. 5). Из рис. 5 видно, что в координатах $\ln\omega$ и $\frac{1}{T_m}$ получились линейные зависимости с меньшим наклоном в случае $\Delta\operatorname{tg}\delta$. Считая, что наклоны определяются по формулам (11) и (13), мы получили $U=0{,}31$ eV; $U-\frac{W}{4}=0{,}18$ eV и, следовательно, $W=0{,}52$ eV.

Нуварьева [9] оптическим путем обнаружила в ZnS — Cu, Fe-фосфоре
и группы уровней локализации глубиной 0,17, 0,3 и 0,52 eV. По нашим
нным, только самые глубокие из них обусловливают ф. д. э., а более
лкие — 0,17 и 0,30 eV — не являются поляризующимися центрами.
ероятно, это объясняется тем, что их глубина $W<U$. Следовательно, ве-
ятность разрушения для них больше, чем вероятность поляризации.

В свете полученных нами результатов ясно, почему в ZnS — Cu-
сфоре был обнаружен ф. д. э., обусловленный только проводимостью
]. В этом фосфоре, согласно измерениям [10], были только мелкие уров-
 локализации 0,17 и 0,3 eV. Такие уровни не могут быть поляризующи-
ся центрами, если для этого фосфора глубина U равна тоже 0,3 eV.

Горьковский исследовательский
физико-технический институт
при Горьковском гос. университете

Цитированная литература

. Garlick G. F. J., Gibson A. F., Proc. Roy. Soc. A, 188, 485 (1947).
2. Roux J., L'effet photodielectrique dans le sulfure et dans l oxyde de zinc.— Paris, 1956.
3. Сканави Г. И., Физика диэлектриков.— ГТТИ, 1949.
4. Kallman H., Kramer B., Perlmutter A., Phys. Rev., 89, 70 (1953).
5. Вергунас Ф. И., Агашкин О. В., Оптика и спектроскопия, 3, 338 (1957).
6. Ястребов А. В., Тр. Физ. ин-та АН СССР, 3, 123 (1946).
7. Агашкин О. В., Вергунас Ф. И., Тр. Первой всесоюзной конференции по физике диэлектриков.— Изд. АН СССР, 1958.
8. Рамазанов П. Е., Изв. Высш. уч. зав., Физика, 2, 39 (1958).
9. Нуварьева В. В., Диссертация.— Томск, 1956.
). Луканцевер Ю. Л., Красовская Л. Р., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 511 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

О. СТАСИВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ РЕШЕТКАХ *

Введение

Ионная проводимость в гетерополярных ионных кристаллах определяется непосредственно концентрацией и подвижностью свободных заряженных дефектов. Расположенные друг возле друга, два или больше дефектов образуют ассоциированные комплексы (диполи, квадруполи и т. д с определенной ориентацией в кристаллической решетке. При наложени внешнего электрического поля наличие таких диполей приводит к появлению одного или больше максимумов на кривой угла потерь, когда частота перескоков дефектов совпадает с частотой приложенного поля. Физическая природа сил, являющаяся причиной образования таких диссоциированных и ассоциированных дефектов, на которых могут закрепляться также электроны, изучалась многими исследователями. Поэтому м решили заняться рассмотрением только одного специального случая, который наблюдался в галоидах серебра с примесными ионами O^{2-}, S^2 Se^{2-} и Te^{2-} при измерении оптического поглощения в таких смешанны кристаллах.

Длинноволновые полосы поглощения

В последнее время в галоидах серебра с примесными ионами O^2 S^{2-}, Se^{2-} и Te^{2-} (концентрация примесных ионов составляла $2 \cdot 10^{-4}$ концентрации ионов Br^-) нам удалось наблюдать при низких температурах длинноволновые полосы поглощения (рис. 1—4), которые располагаются п

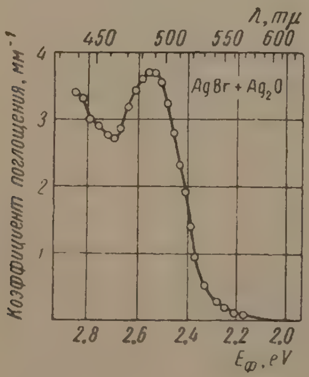


Рис. 1

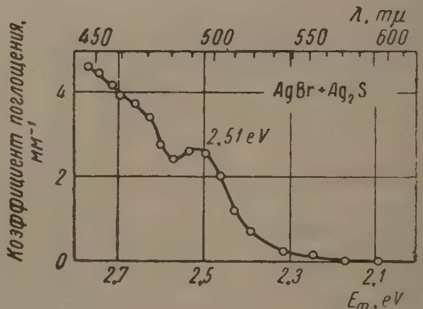


Рис. 2

ред фундаментальной полосой поглощения. Полоса поглощения ионов O лежит в более коротковолновой области спектра, чем полоса абсорбци ионов Te^{2-}. Положение этих полос можно представить при помощи с отношения, установленного Косвигом [1, 2]:

$$h\nu d^2 = aR - bR^2, \qquad ($$

---

* Перевод с немецкого Б. Н. Мацонашвили.

е $h\nu$ соответствует максимуму полосы поглощения; d — постоянная ре- этки кристалла; R — ионный радиус вошедшего в кристалл двухвалентного жеродного иона. Постоянные a и b можно определить по измеренным зна-

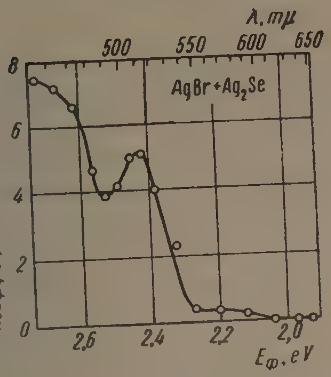


Рис. 3

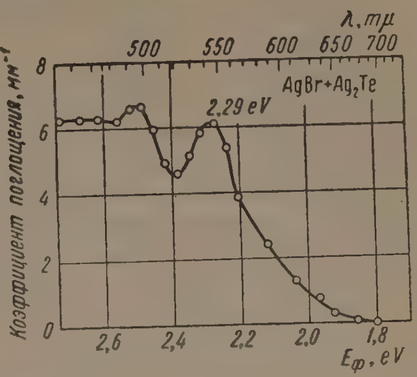


Рис. 4

ениям максимумов полос поглощения и соответствующим ионным радиу- ам. Если по оси ординат откладывать значения $\frac{h\nu d^2}{R}$, а по оси абсцисс — онные радиусы, то в области заданных радиусов олучим прямую (рис. 5). С другой стороны, если о оси ординат откладывать значения $h\nu$, а по оси бсцисс—значения R, то получим параболу, про- одящую через нулевую точку (рис. 6). Из этого ледует, что для вполне определенного ионного адиуса, который соответствует величине $\frac{a}{2b}$, уществует граничное значение энергии погло- ценных квантов. Это значение определяется о максимуму параболы. Можно показать, то если в щелочно-галоидный кристалл помес- тить центр окрашивания с фиктивным ради- усом $\frac{a}{2b}$, то выполняется соотношение, установленное Мольво [3]:

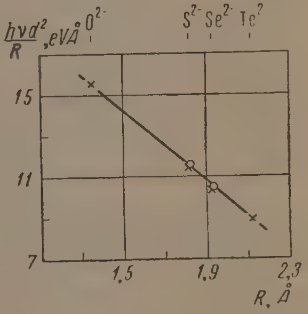


Рис. 5

$$h\nu d^2 = \mathrm{const} = \frac{a^2}{4b}.$$

Обсуждение результатов

Если построить решетку, например, кристалла AgBr из ионов брома и серебра, то, согласно модели Гейтлера — Лондона, расстояние верхнего края валентной зоны от нижнего края зоны проводимости соответствует приблизительно 4 eV. Эта величина находится в очень хорошем согласии с экспериментальными значениями. Край абсорбции у галоидов серебра лежит в этой области. Если в бромистое серебро вместо иона брома ввести однозарядный ион S^-, то вследствие меньшего электронного сродства иона S^- по сравнению с ионом брома (если не учитывать объемных и поляризационных эффектов при внедрении иона S^-) расстояние от нижнего края зоны проводимости до уровня иона S^- станет меньше. Таким образом, из-за отрицательного электронного сродства второго электрона введение в кристаллическую решетку избыточного электрона не приводит к образованию иона S^{2-}. То же самое имеет место при введении в решетку галоидов серебра ионов O^{2-}, Se^{2-} и Te^{2-}. Если же положение полосы поглощения считать отвечающим переходу электрона от двухвалентного аниона к соседнему катиону, а энергию поглощен ных квантов определять из циклического процесса Борна — Хаберша, т для положения полосы поглощения получаются следующие соотношения

$$h\nu = G_A + P_A + E + G_K - P_K - J \pm A; \qquad (2$$

здесь ν соответствует положению максимума полосы; G_A — энергия решетки при удалении чужеродного иона; P_A — энергия поляризаци вокруг чужеродного иона при закреплении электрона (она добавляетс к энергии связи электрона); E — электронное сродство чужеродного иона G_K — энергия решетки при удалении катиона (разумеется, при это $G_K = G_A$); P_K — энергия поляризации, которая выделяется при образовании нейтрального атома; J — энергия ионизации иона серебра A — энергия, обусловленная объемными эффектами, точного значения которой нельзя получить.

Если в соотношение (2) вместо P_A и P_K в соответствии с принципом Франка — Кондона [4] подставить величину электронной поляризации а вместо других величин (кроме A) подставить известные значения, т для энергии связи второго электрона получаем положительное значение При помощи этого соотношения можно показать таким образом, что галоидах серебра могут существовать ионы O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-} и Te^{2-}. соответствии с этой формулой следует ожидать, что существует зависимость положения полосы поглощения от электронного сродства. Однако экспериментально это не наблюдалось. Чтобы объяснить экспериментальные данные, необходимо предположить, что энергии поляризаци P_A и P_K, значение A, определяемое объемными эффектами, и энерги электронного сродства компенсируют друг друга, и экспериментально и значения нельзя наблюдать отдельно друг от друга. Такое объяснени было предложено Шоттки [5].

Возможность описания абсорбции центров окрашивания в щелочно-галоидных кристаллах при помощи соотношения, справедливого дл абсорбции двухвалентных чужеродных ионов в галоидах серебра, позволяет сделать определенные выводы о природе дефектов. Согласно соотношению, установленному Косвигом [1], электронное сродство в процессе поглощения света чужеродными ионами не играет никакой роли. Постоянные a и b определяются только характером дефектов, а также тем что избыточные электроны в двухвалентных анионах связаны с дефектами так же, как электроны в центрах окрашивания. Вместе с тем оказывается, что найденное Мольво уравнение является частным случае более общего уравнения

$$h\nu d^2 = f(R), \qquad (3$$

где $f(R)$ — функция ионного радиуса введенного дефекта. В случае центр окрашивания это означает, что захваченный галогенной вакансией электрон обеспечивает себе соответствующий ионный радиус. Этот радиу соответствует равновесному состоянию с наибольшей связью электрона и определяется максимумом параболы (рис. 6). Постоянная Мольво получается из уравнения (1) равной $\frac{a^2}{4b}$ и является величиной, не зависящей от постоянной решетки. Это должно выполняться ка для щелочно-галоидных кристаллов, так и для галоидов серебра.

Положение полосы поглощения центров окрашивания нельзя такж определить при таком приближении из макроскопической диэлектрической проницаемости, как это делали Мотт и Герни [6] и Пекар [7]. Спектральное положение полосы поглощения определяется только постоянной решетки и размерами дефекта, который можно охарактеризоват ионным радиусом. С теоретической точки зрения при построении такой модели возникают некоторые трудности. При образовании центра окрашивания речь идет о закреплении электрона на дефекте с положиельным избыточным зарядом. У чужеродного иона, наоборот, закреплеие электрона происходит на нейтральном дефекте решетки.

Эти трудности можно обойти следующим образом. Закрепление лектрона на нейтральном дефектном месте кристалла связано с нергией поляризации. Эта энергия добавляется к энергии связи лектрона. При закреплении электрона на ефекте с положительным избыточным заядом должна затрачиваться энергия поляризации, которая определяется смещеием иона и смещением центра тяжести аряда. Следует требовать, чтобы оба эти клада энергий поляризации точно коменсировали различие зарядов обоих виов дефектов. Оценить теоретически эти клады точно пока не представляется озможным.

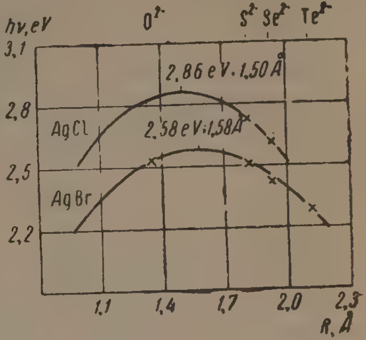


Рис. 6

Однако нам удалось приближенно проерить это обстоятельство эксперименально. Если вместо иона серебра около иона Se^{2-} разместить ион Cd^{2+}, то будет роисходить абсорбция иона Se^{2-}, в непосредственной близости от избыточного положительного заряда. В этом случае мы имеем дело с электроном, связанным с положительным дефектом. Шейдлер [8] экспериментально показал, что полоса поглощения такого дефекта смещалась римерно лишь на 0,06 eV в коротковолновую область спектра по сравнению с абсорбцией изолированного иона Se^{2-}. Это означает, что энергия ассоциации для образования «Cd^{2+}— Se^{2-}» очень мала. Такими пытами можно экспериментально показать, что вклады энергии поляризации приближенно компенсируют различие зарядов в месте располoжения дефектов.

Таким образом, найденная Косвигом формула устанавливает связь между спектром поглощения центра окрашивания и двухвалентным анионом, по крайней мере, для галоидов серебра.

Институт кристаллофизики
Академия наук в Берлине
Германская Демократическая Республика

Цитированная литература

1. Koswig H. D., Z. Phys., 149, 204 (1957).
2. Koswig H. D., Stasiw O., Z. Phys., 149, 210 (1957).
3. Mollwo E., Gott. Nachr. Math.-phys. Kl., 97 (1931).
4. Du Prè F. K., Hunter R. A., Rittner E. S., J. Chem. Phys., 18, 379 (1950).
5. Schottky W., Halbleiterprobleme, IV, s. 130, — Verlag Viewig, Braunschweig, 1958.
6. Mott N. F., Gurney R. W., Electronic Processes in Ionic Crystals.— Oxford, 1948. (русск. перевод: Н. Мотт и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах.— ИЛ, М., 1950).
7. Пекар С. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 16, 335 (1946); 17, 868 (1947); 19, 746 (1949); 20, 510 (1950).
8. Scheidler G. (в печати).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Э. В. СТАУЭР и В. П. ИЗОТОВ

О ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ ЦИНКСУЛЬФИДОВ

Введение

В связи с начавшимся в последние годы быстрым развитием электролюминесцентной техники встает задача более детального изучения диэлектрических свойств сульфида цинка, являющегося в настоящее время основой для получения наиболее ярких электролюминофоров. Работ по диэлектрическим свойствам цинксульфидов сравнительно немного, в них нередко встречаются противоречия, нет еще единого мнения о характере и причинах изменения диэлектрической проницаемости цинксульфидов от разных факторов.

В настоящей работе рассматриваются зависимости комплексной диэлектрической проницаемости некоторых электролюминесцирующих и неэлектролюминесцирующих цинксульфидов от напряжения и частоты приложенного поля, от температуры и от поверхностной обработки. Рассматривается также температурная зависимость интенсивности и спектрального состава электролюминесценции.

Описание установки и методика измерений

Для измерения комплексной диэлектрической проницаемости использовались куметр КВ-1 и мост, описанный в работе Инсе и Оутли [1], дающий возможность измерять емкость и эквивалентное параллельное сопротивление конденсатора. Источником синусоидального напряжения для питания моста служил звуковой генератор ЗГ-10. Интенсивность электролюминесценции регистрировалась фотоумножителем ФЭУ-19М, на выход которого подключался микроамперметр или зеркальный гальванометр. Спектр излучения снимался при помощи спектроскопа Цейсса.

Исследуемый диэлектрик помещали в держатель, позволяющий одновременно производить измерение оптических и электрических свойств фосфоров от температуры жидкого воздуха до +200° С.

Были исследованы порошкообразные фосфоры, при этом использовался несколько приближенный метод измерения их диэлектрических характеристик, предложенный Леманом [2]. Порошкообразный фосфор смешивали в определенном объемном соотношении с жидким диэлектриком и помещали между пластинами конденсатора. Под действием электрического поля частички фосфора выстраивались между электродами в довольно компактные мостики.

Приближенно можно считать, что такой конденсатор состоит из двух параллельно соединенных конденсаторов, один из которых полностью заполнен исследуемым фосфором. Зная объемное соотношение и диэлектрические характеристики жидкого диэлектрика, можно по данным измерений вычислить диэлектрические характеристики исследуемого фосфора

В качестве жидкого диэлектрика было использовано силиконовое масло У силиконового масла по сравнению с касторовым маслом, которое част употребляется в подобных опытах, диэлектрические свойства в широком ітервале частот и температур изменяются меньше, и мостики из частик фосфора в нем образуются более компактные.

Исследовались цинксульфидные фосфоры, активированные Zn, Cu, n, Al и другими элементами. Часть фосфоров была получена из различых научных учреждений, а часть приготовлена в нашей лаборатории зумя способами:

а) прокаливанием люминофорночистого сульфида цинка с активатоами и плавнем в токе сероводорода,

б) предварительным прокаливанием сульфида цинка с плавнем в зарцевой пробирке, закрытой клапаном Бунзена, и последующим проалиданием его с активатором.

Результаты опытов и их обсуждение

Из литературы [2, 3] известно, что у многих электролюминофоров на изких частотах наблюдается значительный рост действительной и мниой частей комплексной диэлектрической проницаемости, или, как иногда оворят, низкочастотная дисперсия. В работе [1] даже утверждалось, го эта низкочастотная дисперсия связана с явлением электролюминесенции и не свойственна неэлектролюминесцирующим фосфорам. Нами оказано, что низкочастотная дисперсия наблюдается и в неэлектролюинесцирующих фосфорах и с явлением электролюминесценции не вязана.

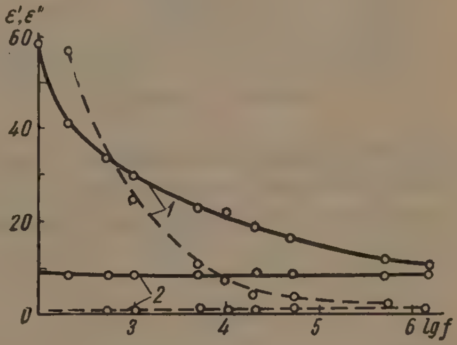


Рис. 1. Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости фотолюминофора от частоты (сплошная линия — ε', пунктир — ε"): *1* — непромытый люминофор; *2* — люминофор, промытый в горячей уксусной кислоте

При исследовании ряда неэлекролюминесцирующих фосфоров ыло установлено, что многие из их не обладают низкочастотной исперсией диэлектрической проицаемости ε. Однако некоторые отолюминофоры, приготовленные аким образом, что на поверхноси частичек имеется хорошо проодящая компонента, обладают ірко выраженной низкочастотной исперсией действительной и мниюй части комплексной диэлектриеской проницаемости, хотя и не вляются электролюминофорами.

При промывке фосфора в горяей уксусной кислоте, вымывающей хорошо проводящую компоненту ZnO, резко снижаются потери, и низочастотная дисперсия исчезает (рис. 1). В то же время ряд хорошо электолюминесцирующих фосфоров, тщательно промытых для устранения изишней проводящей компоненты с поверхности частичек, обладает незнаительной дисперсией, хотя проводимость их на постоянном токе, обусловенная объемной проводимостью частичек, может быть на порядок больше, ем у фотолюминофора, обладающего значительной низкочастотной дисерсией.

Если на частицах фосфора, не обладающего дисперсией, создать проводящую компоненту из слоя окиси цинка или сернистой меди, то у фосфора появляется низкочастотная дисперсия. Следовательно, низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости в цинксульфидных фосфорах присуща не только электролюминофорам и определяется в большой степени поверхностной проводимостью частиц фосфора.

Поверхностная проводимость оказывает влияние и на характер зависимости комплексной диэлектрической проницаемости от напряженности приложенного поля. На одном и том же фосфоре, изменяя его по-

верхностную проводимость и условия опыта, мы могли получить различ
ные виды зависимостей. Так, в электролюминесцирующих и неэлектро
люминесцирующих фосфорах, имеющих проводящий слой на поверхнос
ти частиц, наблюдается увеличение действительной и мнимой частей ком
плексной диэлектрической проницаемости с повышением приложенного
электрического поля. После устранения проводящей компоненты промыв
кой в соответствующих растворах зависимость диэлектрической прони
цаемости от напряжения резко уменьшается (рис. 2). У фосфоров, обла
дающих фотодиэлектрическим эффектом (им могут обладать и электро

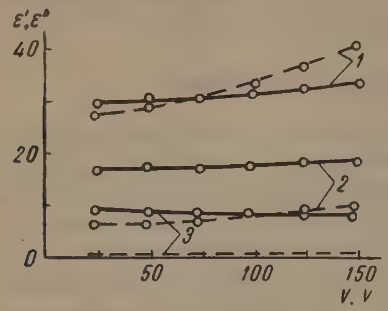


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости фосфора ZnS — Zn от напряжения: *1* — 2 kHz; *2* — 20 kHz (непромытый люминофор); *3* — 2,5 и 20 kHz (промытый люминофор)

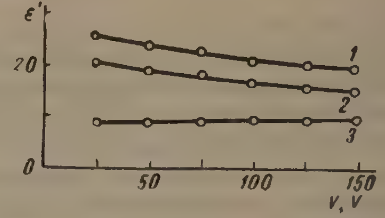


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости фосфора ZnS — Cu от приложенного напряжения при освещении видимым светом: *1* — 0,2 kHz; *2* — 20 kHz; *3* — 0,2 и 20 kHz (в темноте)

люминесцирующие фосфоры), при освещении характер зависимосте
диэлектрической проницаемости от частоты и напряжения меняется
У фосфоров, имевших в темноте незначительную зависимость ε от час

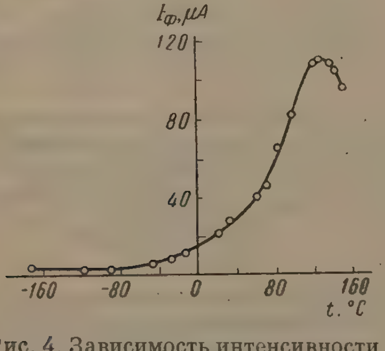


Рис. 4. Зависимость интенсивности электролюминесценции электролюминофора ZnS — Cu, Al от температуры

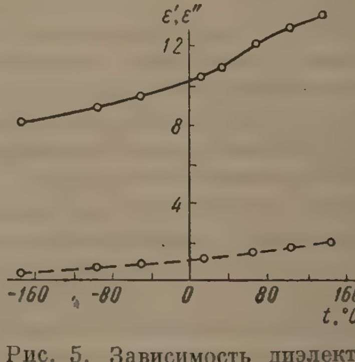


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости электролюминофора ZnS— Cu, Al от температуры

тоты и напряжения, при освещении появляется значительная низкочасто
ная дисперсия. При увеличении напряженности поля действительна
часть комплексной диэлектрической проницаемости уменьшается (рис. 3
а мнимая — растет.

У фосфоров с ярко выраженной темновой зависимостью ε от напр
женности поля при освещении могут наблюдаться экстремальные значе
ния диэлектрической проницаемости. Таким образом, в цинксульфидны
фосфорах может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение диэлек
трической проницаемости фосфора с ростом напряженности приложенног
поля.

Уменьшение ε′ с повышением напряженности поля можно объяснить, сходя из представлений Гарлика и Гибсона [4], согласно которым фотоиэлектрический эффект объясняется повышенной поляризуемостью лектронов в ловушках. Электрическое поле высокой напряженности пособствует опустошению ловушек, в результате чего ε′ понижаетя, а ε″ повышается. Эту точку зрения можно подтвердить следующим пытом.

При быстром увеличении, а затем снижении напряжения до первонаального значения величина ε′ остается той же, что и до повышения напрякения. Если же подвергнуть фосор действию высокого напряжеия в течение нескольких минут, о за это время часть ловушек опутошится под действием поля, и оэтому при понижении напряжености поля значения ε′ останутся екоторое время заниженными.

Мы исследовали одновременно емпературные зависимости интенивности электролюминесценции и иэлектрической проницаемости с елью выяснения наличия корреляии между ними. Нами было устаовлено, что интенсивность элекролюминесценции с повышением емпературы увеличивается за счет ермического освобождения электонов, которые включаются в проесс электролюминесценции. Одовременно в фосфоре происходит емпературное тушение люминесенции. В некоторый момент оно ачинает преобладать, в резульате чего кривая интенсивности лектролюминесценции проходит через максимум (рис. 4). Положение максимума определяется активатором, величиной и частотой приложенного оля.

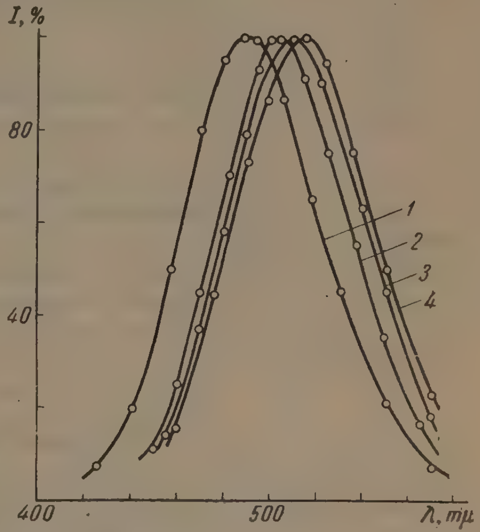


Рис. 6. Смещение максимума спектра электролюминесценции электролюминофора ZnS — Cu, Al при изменении температуры: *1*) — 72°; *2*) 0°; *3*) 50°; *4*) 100°

Нами также было установлено, что обе части диэлектрической проицаемости электролюминофора при повышении температуры непрерывно величиваются (рис. 5), но через максимум не проходят, в отличии от криых интенсивности электролюминесценции.

У многих электролюминофоров спектр излучения состоит из нескольих полос, которые иногда накладываются друг на друга и образуют одну пирокую полосу излучения. У каждой из этих полос могут быть свои темературные зависимости возбуждения электролюминесценции и темпеатурного гашения излучения, в результате чего спектр излучения может еняться с температурой.

Для цинксульфидных фотолюминофоров сообщалось о смещении аксимумов спектров излучения как в сторону более коротких, так и в торону более длинных волн [5]. В исследованных нами цинксульфидных лектролюминофорах ZnS — Cu; ZnS — Cu, Al и ZnS — Cu, Mn, облаающих, соответственно, синим, зеленым и оранжевым свечением, мы аблюдали при повышении температуры смещение максимума спектра злучения в сторону более длинных волн (рис. 6). Величина смещения аксимума зависит от рода люминофора, а также от частоты и напряжености приложенного поля. Смещение максимума происходит из-за более нтенсивного температурного тушения коротковолновой полосы излучения и большего разгорания длинноволновой части излучения.

Выводы

1. Значительное повышение действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости на низких частотах наблюдается у всех цинксульфидных фосфоров, если на поверхности их частичек имеется хорошо проводящая компонента.

2. В цинксульфидных фосфорах при повышении напряжения приложенного электрического поля может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение диэлектрической проницаемости: увеличение наблюдается в фосфорах с большой поверхностной проводимостью и в больших полях, а уменьшение — в фосфорах, обладающих фотодиэлектрическим эффектом при их освещении.

3. Уменьшить зависимость комплексной диэлектрической проницаемости фосфора от частоты и напряжения можно промывкой фосфора в растворах, вымывающих хорошо проводящую поверхностную компоненту.

4. При повышении температуры происходит увеличение действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости цинксульфидных фосфоров.

5. При нагревании электролюминофоров происходит смещение максимума излучения в сторону более длинных волн.

Днепропетровский
гос. университет

Цитированная литература

1. Ince A. N., Oatley C. W., Phil. Mag., 48, 1081 (1955).
2. Lehmann W., J. Electrochem. Soc., 103, 24 (1956).
3. Roberts S., J. Opt. Soc. America, 42, 850 (1952).
4. Garlick G. F. J., Gibson A. F., Proc. Roy. Soc. A, 188, 485 (1947).
5. Shrader R. E., Larach S., Phys. Rev., 103, 1899 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. П. КАЛАБУХОВ

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ СТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ KCl

Процессы люминесценции кристаллофосфоров определяются наличием в них центров активации и центров захвата электронов, обладающих энергетическими уровнями, расположенными вблизи нижней границы зоны проводимости. На рис. 1 представлена наиболее простая схема энергетических уровней такого кристаллофосфора.

Процесс люминесценции протекает следующим образом: под действием света электроны срываются с центров активации и переходят в зону проводимости (переходы *1*); затем электроны захватываются атомами примесей, служащими ловушками (переходы *2*). Электроны, закрепившиеся на уровнях D, освобождаются благодаря тепловому движению (переходы *3*), переходят в зону проводимости и затем, рекомбинируя с ионизированными атомами активатора (переходы *4*), дают свечение.

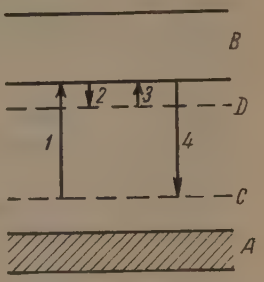


Рис. 1. Схема энергетических уровней: A — основная зона; B — зона проводимости; C — уровни активатора; D — уровни захвата электронов

Кристаллы KCl в результате действия рентгеновского или коротковолнового ультрафиолетового излучения окрашиваются; непосредственно после окрашивания они некоторое время светятся, затем их свечение прекращается. Если окрашенные таким образом кристаллы после прекращения свечения осветить в течение короткого времени видимым или длинноволновым ультрафиолетовым светом, то кристаллы вновь начинают светиться, и это свечение продолжается почти до полного обесцвечивания кристаллов. Освещение видимым или ультрафиолетовым светом называется стимуляцией кристаллов. Само явление свечения носит название стимулированной люминесценции. Свечение окрашенных кристаллов наблюдается и при нагревании их; в этом случае имеет место хорошо известное температурное высвечивание.

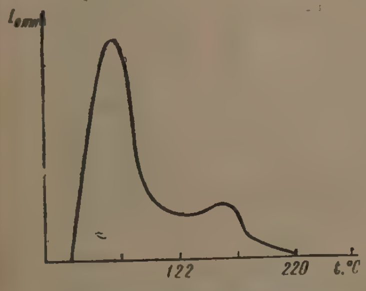


Рис. 2. Кривая термосвечения

Облучение рентгеновыми лучами приводит кристаллы в возбужденное состояние. При возбуждении в них, как известно, образуются F-центры; одновременно с ними образуются также вакантные места [1]. Стимулирующий свет, как было сказано выше, вызывает свечение окрашенных кристаллов KCl. Такое действие света можно представить как процесс, способствующий образованию в кристаллах M-центров, т. е. центров, состоящих из F-центра и двух вакансий.

Изучение температурного свечения окрашенных кристаллов может пролить свет на этот процесс, поэтому, мы провели исследования на специально построенной установке, дающей возможность автоматически производить запись кривой термовысвечивания кристаллов на фотобумаге.

Результаты исследований температурного свечения кристаллов KCl без примесей даны на рис. 2 (кривые получены аспирантом Н. М. Магулария). Сначала кристаллы рентгенизовались в течение 9 мин. при 45 kV и 5 mA, а затем помещались в печь. Скорость нагрева была 0,106 градусов в секунду. Из рис. 2 видно, что на кривой имеются два максимума: один при температуре около 70°, второй — при 130°; подсчет энергии дает для первого максимума 0,86 eV, для второго 1,17 eV. Подобные кривые приводятся в работе Лущика [2].

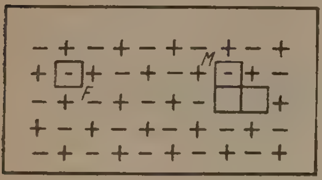


Рис. 3. Схема образования *M*-центров

Укажем, что максимум полосы поглощения для *F*-центров в кристаллах KCl лежит при $\lambda = 555$ mμ (2,22 eV); для *M*-центров — при $\lambda = 825$ mμ (1,49 eV). Из этих данных можно сделать вывод, что высвечивание идет в основном за счет диссоциации *M*-центров, которые образуются при температуре 70° из *F*-центров путем ассоциации последних с двумя вакансиями (рис. 3). Таким образом, благодаря подведению вакансий к *F*-центрам энергетические уровни электронов в *F*-центрах смещаются (поднимаются) к нижнему краю зоны проводимости (рис. 4).

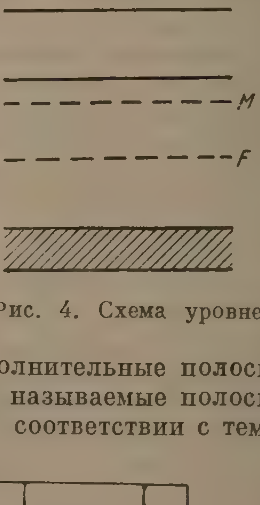


Рис. 4. Схема уровней

Интересно отметить, что при температуре 70° аддитивно окрашенные кристаллы KCl, которые имеют хорошо выраженную *M*-полосу поглощения, полностью ее теряют. На рис. 5 представлены кривые термосвечения и термообесцвечивания для *M*-полосы (данные получены Г. С. Рамишвили).

Аддитивно окрашенные кристаллы KCl, не имеющие *M*-полосы поглощения, не дают термосвечения. Окрашенные кристаллы KCl, имеющие дополнительные полосы поглощения в длинноволновой области спектра (так называемые полосы *R*, *R′* и *M*), обладают темновой проводимостью [3]. В соответствии с тем, что говорилось выше, можно было ожидать, что при изменении температуры в кристаллах KCl, имеющих *M*-полосу поглощения, при температуре, соответствующей диссоциации *M*-центров, т. е. при 70° должно наблюдаться увеличение тока

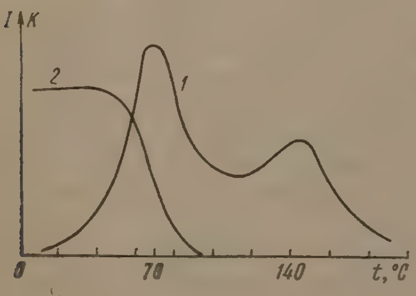


Рис. 5

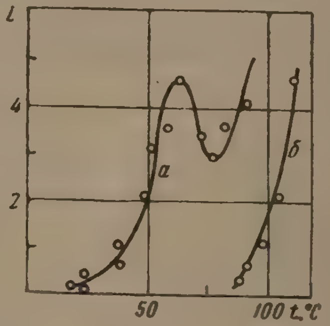


Рис. 6

Рис. 5. Кривые: термосвечения (*1*) и термообесцвечивания *M*-полосы (*2*)

Рис. 6. Температурные зависимости тока в окрашенных кристаллах (*a*) и ионного тока в прозрачных кристаллах (*б*)

Опыты по исследованию температурного хода темновых токов были полнены А. А. Школьник. Полученные ею кривые приведены на рис. 6. ривая *a* дает зависимость темнового тока в окрашенных кристаллах Cl от температуры. При температуре 70° наблюдается ярко выраженный ксимум. Этот максимум можно отнести за счет диссоциации *M*-центров. ким образом, ожидаемое увеличение тока подтвердилось на опыте. рис. 6 для сравнения приведена также кривая изменения ионного ка в прозрачных кристаллах KCl.

П. А. Юрачковский и В. Н. Романкевич исследовали спектральный став термосвечения изучаемых кристаллов. Это исследование показало, о свечение вызвано рекомбинацией электронов с дырочными центрами.

Тбилисский гос. университет
невский политехнический институт

Цитированная литература

Калабухов Н. П. Ж. эксперим. и теор. физ., 27, 347 (1954).
Лущик Ч. Б., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, 3, 120 (1955).
Калабухов Н. П., Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 242 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

П. К. МИЦКЕВИЧ и В. Г. БОБЫЛЬ

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

I. По своим электрическим свойствам жидкие органические системы, обладающие слабо выраженной полярностью, относятся к жидким ионным полупроводникам [1] . Проводимость этого класса вещества лежит в интервале $10^{-2} \div 10^{-10}\ \Omega^{-1}$ см$^{-1}$, и в этом отношении они занимают промежуточное место между электролитическими проводниками и жидкими диэлектриками.

Исследованию электрических свойств жидких полупроводников в последние 4—5 лет уделяется большое внимание и у нас, и за рубежом. Это объясняется не только соображениями теоретического характера, но и сугубо практической необходимостью. Как известно, использование жидких сцинтилляционных счетчиков в ядерной физике, «пузырьковых» камер, всевозможных индикаторов излучения для различных участков спектра само по себе предполагает глубокие исследования электрических свойств применяемых жидкостей. С другой стороны, убедительные доказательства того, что электрические свойства твердых полупроводников определяются не дальним, а ближним порядком [2], естественно, являются обнадеживающим стимулом поисков общности электрических свойств жидких и твердых полупроводников.

На протяжении последних лет нами проводились систематические исследования электрических свойств полигалоидных производных метана, галоидопроизводных бензола, фенола, спиртов и других жидкостей, а также двух- и более компонентных жидких систем, относящихся к классу полупроводников [3—5]. В большой серии опытов было показано, что перечисленные выше жидкости и системы по своим электрическим свойствам во многом напоминают твердые полупроводники. В последнее время сделана попытка использовать жидкие полупроводники в качестве диодов, триодов и фотосопротивлений.

Установлено, что большой класс исследованных жидких полупроводников обладает хорошо выраженной фотопроводимостью [5]. Под влиянием определенного вида излучения проводимость таких жидких систем растет; после прекращения облучения проводимость обратимо падает и принимает то значение, которое было до облучения. Замечено, что, наряду с изменением проводимости под действием излучения, изменяются и диэлектрические свойства исследованных систем. Это указывает на существование в них фотодиэлектрического эффекта.

II. При исследовании действия света на тщательно очищенные органические жидкости и жидкие двухкомпонентные системы нами изучалось также влияние напряженности электрического поля на электропроводность и фотопроводимость растворов бромоформа, йодоформа, пропила бромистого, этила йодистого, бромфенола и других жидкостей в этиловом эфире, анизоле и других растворителях. Реактивы марок ХЧ и ЧДА подвергались двукратной электровакуумной перегонке. Качество очищенного образца определялось измерением электропроводности и показателя преломления. Если при этом σ и n очищенных образцов превышали на 10% литературные данные, то процесс очистки повторялся вновь.

Измерение электропроводности и фотопроводимости производилось на постоянном токе при помощи лампового электрометра [3]. Источниками ультрафиолетового света служили ртутная кварцевая лампа СВДШ-250 и искровой генератор ИГ. Для выделения узких спектральных участков в ультрафиолетовой области использовались фильтры, а в области видимого света — монохроматор УМ-2.

III. В наиболее общем случае вольт-амперная характеристика предельно чистых жидкостей может быть представлена кривой рис. 1, на которой явно выражены три участка.

1. *ab* — участок несамостоятельной (по аналогии с газами) проводимости жидкости, где наблюдается линейная зависимость плотности тока от напряженности электрического поля.

2. *bc* — участок, на котором ток не зависит от напряженности электрического поля. Напряженность поля, при которой наступает насыщение, для разных жидкостей различна. Согласно теоретическим расчетам Г. И. Сканави, насыщение может наступить при $E \approx$ $\approx 10^5$ V cm^{-1} [1]. Этот вывод противоречит опытным данным некоторых авторов, например Никурадзе [6], который наблюдал наступление насыщения в чистом гексане при напряженностях поля от 400 до 800 V cm^{-1}. В случаях наличия в жидкости примесей или растворов ток насыщения не наблюдается.

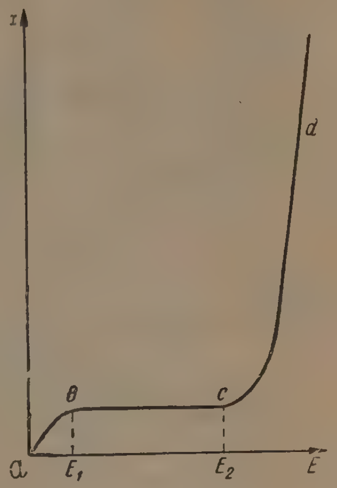


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика жидкости

3. *cd* — участок самостоятельной проводимости, где ток возрастает по экспоненциальному закону вместе с ростом напряженности поля.

IV. В области слабых полей $E < E_1$ (рис. 1) скорость носителей тока, обусловленная полем, значительно меньше скорости теплового движения тех же носителей, т. е. энергия поля $\Delta U = \frac{q\delta E}{2}$ пренебрежимо мала по сравнению с энергией теплового движения kT. Это обусловливает линейную зависимость плотности тока от напряженности электрического поля, т. е.

$$j = \sigma E; \tag{1}$$

здесь σ — проводимость, которая может быть выражена как

$$\sigma = q n_{\text{и}} U_{\text{и}}, \tag{2}$$

где q — заряд; $n_{\text{и}}$ — концентрация и $U_{\text{и}}$ — подвижность носителей тока.

Выполнимость закона Ома предполагает независимость проводимости σ от напряженности электрического поля, т. е. независимость $n_{\text{и}}$ и $U_{\text{и}}$ от E.

Многими авторами экспериментально показано, что $U_{\text{и}}$ в области слабых полей, вплоть до 10^5 V cm^{-1} не зависит от E [1, 2]. Концентрация носителей тока $n_{\text{и}}$ также не зависит от напряженности поля при $E < 10^5$ V cm^{-1}, так как энергия связи носителя заряда в составе нейтральной молекулы больше энергии теплового движения, и тем более энергии, обусловленной наложенным полем.

Физическая основа закона Ома для темновой проводимости, по нашему мнению, может быть использована для исследования влияния напряженности электрического поля на фотопроводимость.

V. На рис. 2 (*а* и *б*) представлены экспериментальны данные влияния напряженности электрического поля на фотопроводимость раствора пропила бромистого и бромфенола в этиловом эфире (данные по остальным перечисленным выше, образцам не приводятся, так как они качественно ничем не отличаются от кривых рис. 2).

Освещение образцов во всех случаях производилос только тогда, когда спадание тока под действием поля почти прекращалось, т. е. начальный темновой ток принимал стабильное значение. При освещении образца ультрафиолетовым светом ток растет. Чем ниже напряженност электрического поля, тем медленнее рост фототока в начальный период времени. По истечении определенного промежутка времени (разного для разных образцов) рост фототока прекращается и наступает насыщение. После прекращения освещения ток спадает и стремится к первоначальному значению.

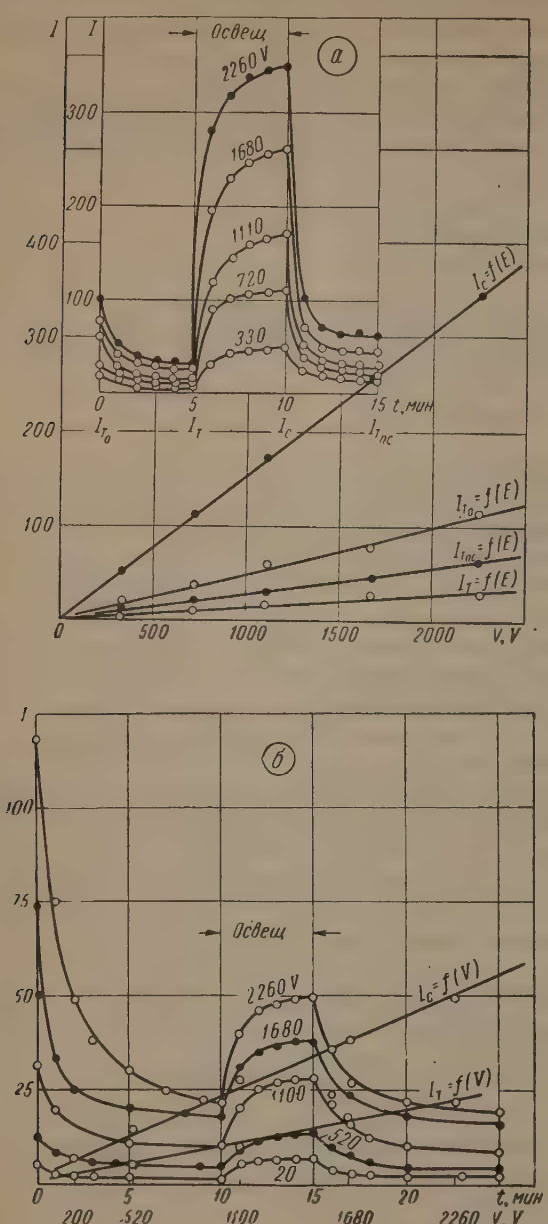


Рис. 2. Влияние напряженности электрического поля на фотопроводимость растворов пропила бромистого (*а*) и бромфенола (*б*) в этиловом эфире

Рост тока при освещени и его спадание после прекращения освещения подчиняются экспоненциальному закону [5]. Фотоактивным является только ультрафиолетовый свет. Видимый свет эффекта не вызывает. Фотопроводимость для каждого исследованного образца имеет место только в определенной спектральной области, а именно в области поглощения. Для некоторых образцов (например, раствора йодоформа в эфире найдено, что красная граница фотопроводимости лежит не в области поглощения, а несколько смещена в длинноволновую область.

С увеличением напряженности электрического поля темновой ток и фототок возрастают. Рост величины фототока и темнового тока происходит по линейному закону, т. е. подчиняется закону Ома. Насыщения как для I_c, так и для $I_т$ при увеличении напряженности электрического поля вплоть до 5 kV см$^{-1}$ не наблюдается.

Наклон прямых $I_т = f(E)$ и $I_c = f(E)$ у разных образцов разны (ср. рис. 2, *а* и 2, *б*). Наклон прямых $I_c = f(E)$ для одного и того же образца зависит прежде всего от концентрации раствора, с которой связана структура ближнего порядка, т. е. число и природа ближайших соседе

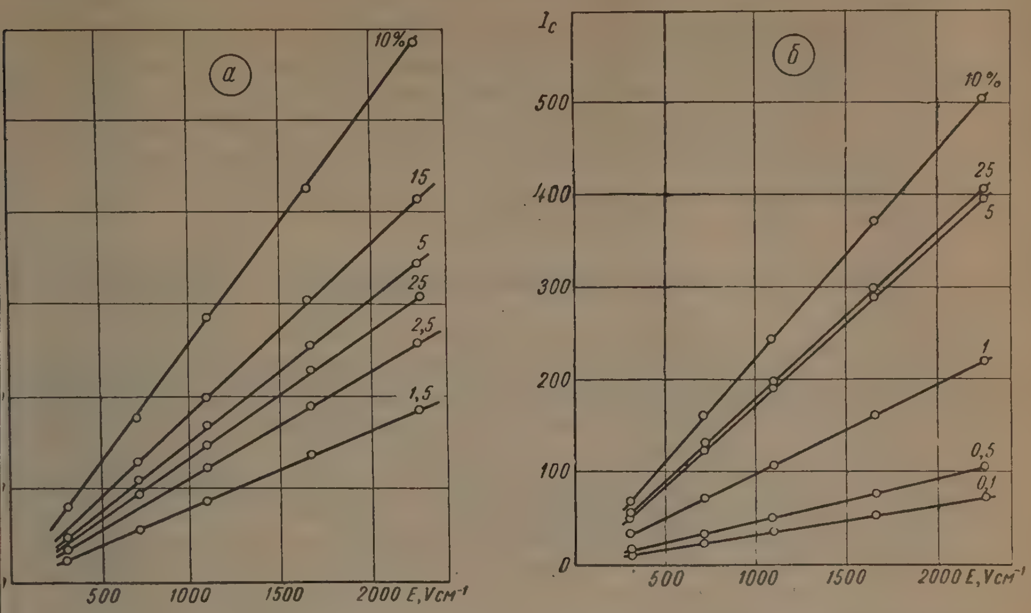


Рис. 3. Влияние концентрации (указана в процентах у кривых) и напряженности электрического поля на величину фототока растворов пропила бромистого (*а*) и бромфенола (*б*) в этиловом эфире

(рис. 3, *а* и *б*). Тангенс угла наклона этих прямых у большинства образцов проходит через максимум (рис. 4), который совпадает с концентрационным максимумом фотопроводимости [5].

Нами подробно исследовалось поведение одного и того же образца в течение длительного времени и с различными интервалами изменения $I_с$ и $I_т$. Естественно было ожидать, что под влиянием облучения в растворе происходят такие деструктивные изменения, которые будут менять фотоэлектрические свойства, вследствие чего воспроизводимость результатов проведенных опытов будет нарушаться. С этой целью нами изучалась система бромбензол — этиловый эфир. Опыты повторялись с различными интервалами на протяжении 8 месяцев. Оказывается, что качественно образец ведет себя в течение всего этого времени совершенно одинаково. Правда, наблюдается незначительное уменьшение величины фототока с течением времени, т. е. тангенс угла наклона прямой $I_с = f(E)$ несколько уменьшается, но линейная зависимость фототока от напряженности электрического поля сохраняется во всех случаях.

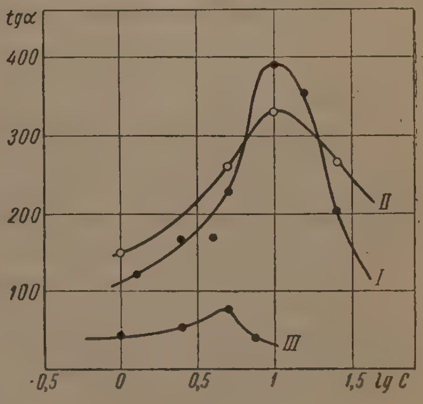


Рис. 4. Зависимость тангенса угла наклона прямой $I_с = f(E)$ от концентрации растворов: *I* — пропил бромистый; *II* — бромфенол; *III* — этил йодистый. Растворитель — этиловый эфир

Сравнивая полученные данные для жидких полупроводников с аналогичными данными для твердых полупроводников и диэлектриков, следует отметить, что жидкие полупроводники в отношении фотопроводимости в области слабых электрических полей качественно ведут себя одинаково [1, 7—9].

Линейный ход функций $I_т = f(E)$ и $I_с = f(E)$ говорит о независимост темновой проводимости и фотопроводимости от напряженности электри ческого поля. Следовательно, подвижности — $V_т$ и $U_с$, а также концен трации $n_т$ и $n_с$ «свободных» носителей тока в области полей вплоть д 10^4 V см$^{-1}$ не зависят от напряженности электрического поля.

Кафедра физики Днепропетровского
инженерно-строительного института

Цитированная литература

1. Сканави Г. И., Физика диэлектриков.— ГИТТЛ, М., 1949.
2. Иоффе А. Ф., Физика полупроводников.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1957.
3. Бобыль В. Г., Копылов Ю. А., Тр. Первой межвузовской конферен ции по современной технике диэлектриков и полупроводников, Л., Июнь, 1956
4. Бобыль В. Г., Копылов Ю. А., Тр. конференции по физике тверды и жидких диэлектриков.—Изд. АН СССР, М., 1956.
5. Бобыль В. Г., Тр. Днепропетр. инж.-строит. ин-та.— Днепропетровск, 1958
6. Никурадзе А., Жидкие диэлектрики.— ОНТИ НКТП СССР, М.— Л., 1936
7. Коломойцев Ф. И., Диссертация.— М., 1952.
8. Вартанян А. Т., Ж. физ. химии, 20, 1065 (1946); 24, 11, 1961 (1950).
9. Коломойцев Ф. И., Якунин А. Я., Научн. зап. Днепропетр. гос ун-та, 45, 3 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Ю. А. КОПЫЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ЭФИРНЫХ РАСТВОРОВ

Вывод А. Ф. Иоффе о том, что концентрация свободных электронов пределяется не дальним, а ближним порядком расположения частиц щества [1], был экспериментально подтвержден А. Р. Регелем при изуении проводимости расплавленных полупроводников [2]. Это подтвердают установленные Ф. И. Коломойцевым свойства проводимос диэлектриков, вызванной γ-облучением [3]. Расширению области ытных данных, подтверждающих вывод А. Ф. Иоффе, служит также иследование фотопроводимости веществ, находящихся в жидком состоянии нормальных условиях. Такими веществами являются галоидопроизводые некоторых углеводородов и их растворы в диэтиловом эфире. Их ектропроводность значительно повышается при воздействии ультраиолетового излучения. Изучение закономерностей этого явления прозводилось при облучении жидкостей светом ртутно-кварцевой лампы ВДШ-250. Жидкость помещали в электролитическую ячейку из плавлеого кварца, для измерения электропроводности на постоянном токе чейка имела платиновые электроды.

Релаксация фотопроводимости и восстановление темнового тока удоветворительно описываются экспоненциальными зависимостями. Проолжительность релаксации в широких пределах не зависит от конентрации раствора, от напряженности электрического поля E и от иненсивности облучения J.

Равновесное значение фотопроводимости линейно зависит как от E, ак и от J (рис. 1). Концентрационная зависимость эффекта проходит, ак правило, через максимум, а для бинарной системы бромбензол — дитиловый эфир через два максимума. На рис. 2 представлена такая ависимость, причем концентрация n выражена количеством молекул ромбензола в 1 см^3 смеси. Наличие максимумов объясняется смещением отоактивной области длин волн при увеличении концентрации. Так, ля раствора бромбензола происходит смещение из участка 2650 Å (конентрация 0,3%) к длинам волн участка 2950 Å (концентрация 50%). ри концентрациях, соответствующих максимуму эффекта, фотоактивыми оказываются те области, которые включают в себя группы интенивных линий эмиссионного спектра ртутно-кварцевой лампы. При конентрациях, соответствующих минимуму фототока, фотоактивными окаываются слабоинтенсивные линии спектра. С повышением концентрации аствора происходит и смещение красной границы поглощения в сторону ольших длин волн. Указанные закономерности не находят объяснения рамках ионного механизма фотопроводимости, но удовлетворительно огласуются с представлениями об электронном механизме, если допусить наличие метастабильных уровней электронов возле молекул жидкости*.

Рассмотрим предполагаемую схему механизма фотопроводимости. Если в результате поглощения фотона комплексом, концентрацию котоых в жидкости обозначим через n_1 (рис. 3), электрон переходит на метастабильный уровень и продолжительность его пребывания там рав τ сек, то равновесная концентрация электронов на метастабильном уро не — $n_{эл}$ определится равенством скоростей переходов в прямом и обра ном направлении:

---

* Подробный анализ ряда зависимостей был описан ранее [4].

$$\gamma n_1 = \frac{1}{\tau} n_{эл}. \qquad ($$

Здесь параметр фотоионизации $\gamma = aJ$ пропорционален интенсивно ти облучения.

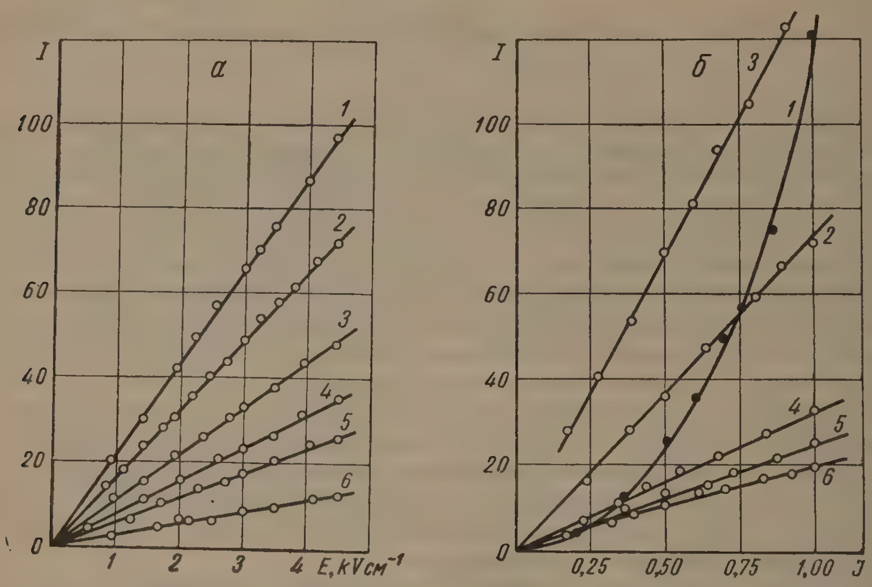


Рис. 1. Зависимость фототока: *а* — от напряженности электрического поля и *б* — от интенсивности облучения для растворов углеводородов в диэтиловом эфире: *1* — 1% этилена бромистого ($I \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ A); *2* — 0,12% бромбензола ($I \cdot 10^{-8}$ A); *3* — 0,5% бромфенола ($I \cdot 10^{-9}$ A); *4* — 5% пропила бромистого ($I \cdot 10^{-8}$ A); *5* — 1% этила йодистого ($I \cdot 10^{-9}$ A); *6* — 0,1% хлорфенола ($I \cdot 10^{-9}$ A)

При нарушении равенства [1] произойдет смещение равновесия, процесс релаксации нового равновесного состояния опишет дифференци альное уравнение

$$\frac{dn_{эл}}{dt} = \gamma n_1 - \frac{1}{\tau} n_{эл}, \qquad (2$$

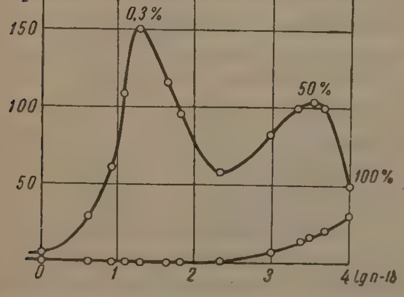


Рис. 2. Зависимость фотопроводимости (вер няя кривая) и электропроводности бинарно системы бромбензол — диэтиловый эфир с концентрации молекул бромбензола

а его решение представит концентрацию электронов во времени:

$$n_{эл} = \tau \gamma n_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \qquad (3$$

Сила тока пропорциональна концентрации электронов, их заряду подвижности и напряженности электрического поля. Учитывая это подставляя значение параметра γ, получим, соответственно формуле (3 изменение силы тока во времени:

$$I = kEJ\left(-e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \qquad (4$$

Коэффициент k включает здесь все величины, не зависящие от E и J.

Равновесное значение фототока (при $t \to \infty$) пропорционально напряженности поля и интенсивности облучения:

$$I = kEJ. \tag{5}$$

Спадание его после прекращения облучения опишет формула

$$I = kEJe^{-\frac{t}{\tau}}. \tag{6}$$

Продолжительность нарастания и спадания фототока одинакова и не зависит от E и J в соответствии с результатами опыта.

Схема, приведенная на рис. 3, представляет собой попытку объяснения и других явлений. Близость фотоактивного излучения к красной границе поглощения можно понимать следующим образом. Фотоны энергии меньше W не поглощаются. Если их энергия находится в пределах $W \leqslant h\nu \leqslant W + E$, то при поглощении происходит переход электронов на метастабильный уровень и в зону межмолекулярных переходов.

Фотоны энергии, превышающей сумму $W + E$, приводят к более глубоким изменениям в жидкости. При этом возможно образование новых, электрически нейтральных комплексов. Повышение концентрации бромбензола в растворе изменяет взаимодействие молекул и снижает W — высоту метастабильного уровня, а вместе с тем и зону переходов. Смещается красная граница поглощения в сторону длинных волн. Смещается и фотоактивная область. При неравномерном распределении интенсивности между различными участками эмиссионного спектра происходит соответствующее интенсивности изменение концентрации метастабильных электронов, а следовательно, и фототока.

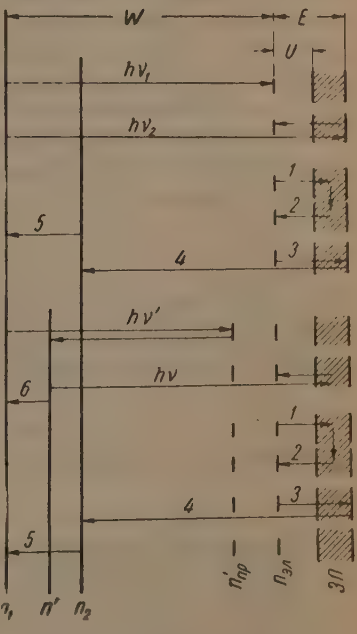


Рис. 3. Схема энергетических уровней: n_1 — молекулярный уровень; n_2 — ионный уровень; $n_{эл}$ — метастабильный электронный уровень; *ЗП* — зона электронных переходов (эстафет); n' — уровень продуктов первой ступени; $n'_{пр}$ — промежуточный уровень первой ступени

Схема рис. 3 предполагает удаление электронов с метастабильного уровня путем теплового возбуждения (переход *3—4*), в результате чего возникают ионы, рекомбинирующие с катионами, и образуются молекулы исходного вещества. Пренебрежение в формулах (4)—(6) проводимостью, обусловленной этими ионами, обосновывается их относительно малой подвижностью. Движение электронов можно представить в виде электронных эстафет от одной молекулы к другой при сближении участков зоны переходов, соответствующих отдельным молекулам жидкости (переход *1—2*). Продолжительность участия электронов в эстафете и частота переходов определяются тепловым движением. Поэтому и наблюдается независимость продолжительности релаксации фототока от E и J. Отсутствие зависимости τ от концентрации можно объяснить предположением о том, что условия закрепления электронов возле молекул обеих компонент бинарной смеси одинаковы.

В соответствии с вышеизложенным при повышении температуры должно происходить повышение подвижности, но уменьшение среднего времени «жизни» электронов τ на метастабильном уровне и, следовательно, их концентрации. В зависимости от того, доля какого из этих процессов сказывается сильнее на проводимости, мы будем наблюдать положительный или отрицательный температурный коэффициент.

Исследование температурного хода фотопроводимости для описываемых растворов, выполненное Бобылем [5], выявило наличие для них положительного температурного коэффициента. Следовательно, повышение подвижности электронов сказывается на фототоке больше, чем уменьшение их концентрации. Отсутствие данных по исследованию релаксационных процессов не дает возможности судить об изменении τ с температурой и количественно оценить знак и долю участия явлений в общей температурной зависимости.

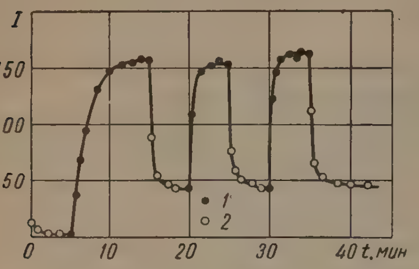


Рис. 4. Изменение проводимости растворов бромбензола в диэтиловом эфире при облучении (*1*) и после прекращения облучения (2)

В некоторых случаях описанной схемы недостаточно для объяснения экспериментальных данных. Продолжительность релаксации фотопроводимости растворов бромбензола различна при первичном облучении и при последующих (рис. 4). Зависимость фототока от интенсивности облучения для раствора этилена бромистого нелинейна (рис. 1, *б*) и удовлетворительно интерпретируется зависимостью $I = bJ^2$. Эти результаты говорят о двуступенчатом протекании процесса фотоионизации. Если продукты первичного воздействия излучения не участвуют в переносе заряда, но при поглощении фотона $h\nu$ служат донором электрона, то концентрация их окажет существенное влияние на закономерности фототока.

Изменение концентрации продуктов первой ступени — n' при поглощении фотона $h\nu'$ (первая часть схемы рис. 3) опишет дифференциальное уравнение

$$\frac{dn'}{dt}=\gamma' n_1-\left(\gamma+\frac{1}{\tau'}\right)n', \tag{7}$$

где $\gamma' n_1$ — скорость возникновения продуктов первой ступени; $\gamma n'$ — скорость фотоионизации; τ' — среднее время «жизни» продуктов первой ступени. Решение его относительно n' имеет вид

$$n'=\frac{\gamma' n_1}{P'}\left(1-e^{-P't}\right), \tag{8}$$

где параметр релаксации

$$P'=\gamma+\frac{1}{\tau'}. \tag{9}$$

Изменение концентрации электронов получим, решая уравнение

$$\frac{dn_{\text{эл}}}{dt}=\gamma\frac{\gamma' n_1}{P_1}\left(1-e^{-P't}\right)-Pn_{\text{эл}}, \tag{10}$$

где первое слагаемое $\gamma n'$ — скорость фотоионизации, параметр релаксации

$$P=\frac{1}{\tau}, \tag{11}$$

а τ — среднее время «жизни» электрона на метастабильном уровне; его решение имеет вид

$$n_{\text{эл}}=\frac{\gamma\gamma' n_1}{P'P}\left(1-\frac{P}{P-P'}e^{-P't}+\frac{P'}{P-P'}e^{-Pt}\right). \tag{12}$$

Определяющее влияние на ход процесса окажет то или иное слагаемое в скобках в зависимости от соотношения параметров релаксации.

Если $P' \ll P$, то из формулы (12) получим

$$n_{эл} = \frac{\gamma\gamma' n_1}{P'P}\left(1 - e^{-P't}\right). \tag{13}$$

Если продукты первой ступени устойчивы и изменением их концентрации к началу вторичного облучения можно пренебречь, то изменение концентрации электронов при вторичном облучении опишет формула (3), но при значении концентрации исходных частиц не n_1, а n':

$$n_{эл} = \tau\gamma n'\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right).$$

Значение n' из (8) равно $\frac{\gamma' n_1}{P'}$. С учетом значения (11) из последней формулы получим зависимость

$$n_{эл} = \frac{\gamma\gamma' n_1}{P'P}\left(1 - e^{-Pt}\right) \tag{14}$$

при значении параметра релаксации, большем параметра при первичном облучении. Изменение концентрации электронов приводит к соответствующему изменению силы тока. Поэтому формулы (12)—(14) описывают ход кривых рис. 4.

Равновесная концентрация электронов из формулы (12) при $t \to \infty$ равна

$$n_{эл} = \frac{\gamma\gamma' n_1}{P'P}. \tag{15}$$

В том случае, когда в формуле (9) $\gamma \ll \frac{1}{\tau'}$, то $P' \approx \frac{1}{\tau'}$.

С учетом (11) вместо (15) получим

$$n_{эл} = \gamma\gamma'\tau\tau' n_1. \tag{16}$$

Равновесная концентрация пропорциональна произведению $\gamma\gamma'$, т. е. квадрату интенсивности облучения (так как каждый сомножитель пропорционален J). Это соответствует ходу $I = f(J)$ для этилена бромистого.

Таким образом схема электронных уровней и эстафет удовлетворяет комплексу описанных экспериментальных данных. Для исследованных жидкостей установлена глубокая аналогия в закономерностях с твердыми полупроводниками. Она состоит в следующем: 1) процессы релаксации описываются экспоненциальными зависимостями; 2) максимум фотопроводимости находится вблизи длинноволновой границы поглощения; 3) одним из условий наличия фотопроводимости является определенное значение диэлектрической проницаемости [5]; 4) зависимость фототока от напряженности поля и от интенсивности облучения, как правило, линейна; 5) концентрационная зависимость фотопроводимости бинарной системы проходит через максимум.

В отличие от твердых полупроводников, для жидкостей установлен положительный температурный коэффициент фотопроводимости [5]. Аналогия свойств различных тел конденсированного состояния (полупроводников, диэлектриков и жидкостей) проявляется в тех свойствах, которые обусловлены концентрацией носителей заряда, которая, в свою очередь, определяется ближним порядком. Различие в этих свойствах выступает там, где решающее влияние на проводимость оказывает подвижность носителей заряда, зависящая от дальнего порядка.

Цитированная литература

1. Иоффе А. Ф., Физика полупроводников.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1957.
2. Регель А. Р., Диссертация.— Ленинград, 1956.
3. Коломойцев Ф. И., Диссертация.— Москва, 1952.
4. Копылов Ю. А., Тр. Днепропетр. инж.-строит. ин-та. Работы кафедры физики.— Днепропетровск, 1957.
5. Бобыль В. Г., Тр. Днепропетр. инж.-строит. ин-та. Работы кафедры физики.— Днепропетровск, 1957.

ДИСКУССИЯ

И. Г. Ворожцова (по докладу Н. П. Богородицкого, Ю. М. Волокобинского и Н. Д. Фридберга)*.— В связи с докладом Богородицкого, Волокобинского и Фридберга, объясняющим некоторые расхождения экспериментальных данных с теорией температурным изменением числа релаксаторов в диэлектрике, я хочу остановиться на некоторых других отклонениях экспериментальных данных от теории, известных для кристаллогидратов.

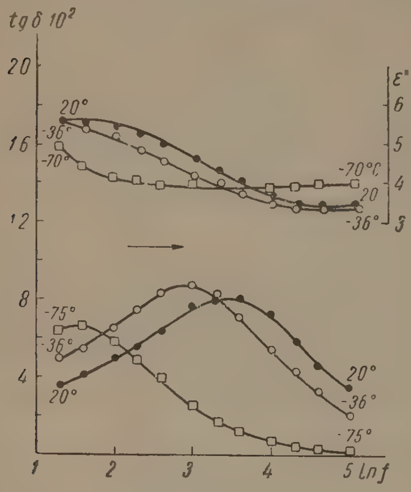


Рис. 1. Частотные зависимости tg δ и ε′ при низких температурах

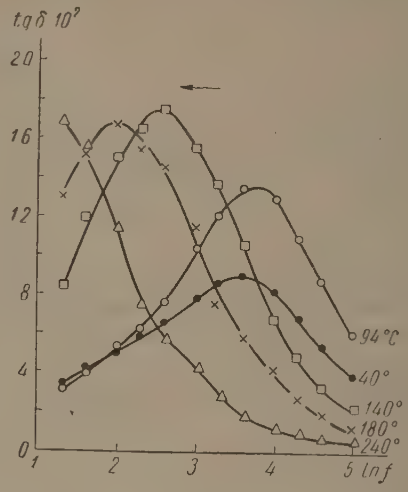
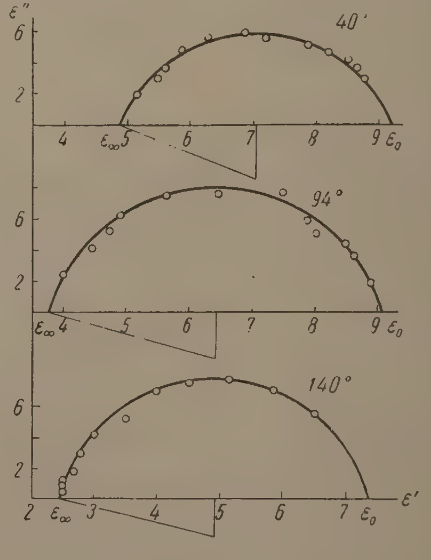


Рис. 2. Частотные зависимости tg δ при высоких температурах

Так, например, для слюды известно наличие двух температурных максимумов tg δ — низко- и высокотемпературного. Низкотемпературный максимум tg δ сдвигается согласно теории релаксационных потерь, т. е. с ростом частоты в сторону высоких температур, а высокотемпературный — наоборот. Такая необычная закономерность для диэлектрических потерь в слюде наблюдалась Водопьяновыми и Изергиным** и Кеймеленом***.



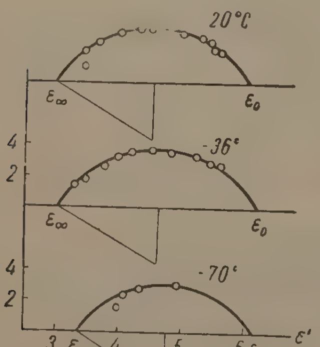


Рис. 3. Зависимости ε″ от ε′ при низких температурах

Рис. 4. Зависимости ε″ от ε′ при высоких температурах

Мною получены аналогичные результаты для мусковита, прокаленного при 600° при атмосферном давлении (рис. 1 и 2).

---

* Доклад Н. П. Богородицкого, Ю. М. Волокобинского и Н. Д. Фридберга опубликован в Докл. АН СССР, **120**, 487 (1958).

** Изергин А. П., Диссертация.—Сибирск. физ.-техн. ин-т при Томск. гос. ун-те, 1954.

*** Van Keymeulen I., Naturwiss., **44**, 326 (1957).

Нам кажется, что такое необычное поведение высокотемпературного максимума потерь в слюде можно связать не с увеличением числа релаксаторов с ростом температуры, как у Богородицкого, Волокобинского и Фридберга, а, наоборот, с их уменьшением (для слюды характерно наличие обратимой десорбции в интервале температур высокотемпературного максимума tg δ *).

Об изменении числа релаксаторов с ростом температуры в мусковите свидетельствуют рис. 3 и 4, из которых видно, что в случае низкотемпературного максимума tg δ угол α, характеризующий набор времен релаксации, не меняется с изменением температуры, а в случае высокотемпературного максимума tg δ α уменьшается с ростом температуры. Согласно механизму диэлектрических потерь в кристаллогидратах, предложенномуЛястом**,получается сдвиг максимума tg δ в сторону,противоположную требуемой теорией, если число релаксаторов в диэлектрике уменьшается.

Таким образом, если привлечь этот механизм и исходить из представлений о связи диэлектрических потерь в слюде с ориентацией молекул воды, то несогласие экспериментальных данных с теорией для слюды будет понятным.

Г. И. Сканави (по докладу Н. П. Богородицкого, Ю. М. Волокобинского и И. Д. Фридберга).— Изменение числа релаксаторов с температурой должно, естественно, влиять на форму кривых зависимости диэлектрических потерь от температуры. Однако следует помнить, что применение простейших формул Дебая для релаксационных потерь к твердому диэлектрику в настоящее время мы не можем считать удовлетворительным. В этих формулах не учитывается функция распределения диполей или квазидиполей и, что особенно важно, диполь-дипольное взаимодействие.

Более последовательно учитывается изменение числа релаксаторов в работе И. Ц. Ляста, касающейся диэлектрических потерь в кристаллогидратах. Новое экспериментальное подтверждение расчетов Ляста дается в кратко изложенной здесь работе Ворожцовой.

Я. Н. Першиц (по докладу Н. П. Калабухова).— Н. П. Калабухов в подтверждение своих результатов по вопросу о механизме люминесценции измерил зависимость силы тока от температуры в окрашенных в парах кристаллах KCl. Из приведенной автором кривой видно, что при температуре порядка 100° электронная проводимость во много раз превышает ионную. Вместе с тем известно, что в кристаллах KCl, содержащих F-центры, при более высоких температурах (500°) электронная проводимость не более чем в два раза превышает ионную.

Для сравнения электронной проводимости с ионной, и притом в разных образцах, надо пользоваться кристаллами, подвергшимися одинаковому числу циклов окрашивания ***. При первичном окрашивании во многих случаях отсутствует возрастание тока, т. е. электронный ток маскируется влиянием электронной проводимости на ионную. Ионная электропроводность обесцвеченного кристалла оказывается меньшей, чем контрольного образца. Следует отметить, что изменение электропроводности в результате окрашивания и обесцвечивания не сопровождается изменением энергии активации, во всяком случае в структурно-чувствительной области, т. е. в области температур ниже точки излома кривой температурной зависимости электропроводности.

Кристалл, содержащий F-центры, в отсутствие освещения можно рассматривать как полупроводник лишь при сравнительно высоких температурах, когда величина kT оказывается достаточной, чтобы электрон мог быть переброшен с локального уровня в зону проводимости. Специальные опыты действительно показывают, что при менее высоких температурах (220÷300°) электропроводность окрашенных кристаллов даже меньше, чем кристаллов, не подвергавшихся окрашиванию. Таким образом, приходится отметить отличие результатов, полученных автором доклада, при температурах исследования от результатов, которые получаются при исследовании электропроводности окрашенных кристаллов, содержащих F-центры.

Н. П. Калабухов.— Мне был задан вопрос относительно применявшейся нами методики измерений токов. Все измерения производились в вакууме и с охранным кольцом, так что поверхностная проводимость была исключена. Что касается темновой электронной проводимости в окрашенных кристаллах KCl, то дело здесь обстоит следующим образом: в этих кристаллах темновая электронная проводимость наблюдается только тогда, когда в них имеются дополнительные полосы поглощения в длинноволновой области спектра — это так называемые R- и R'-полосы.

В рентгенизованных кристаллах KCl темновые электронные токи наблюдаются только после предварительного освещения их светом F-полосы. В результате этого освещения образуются R-, R'- и M-полосы поглощения. Аддитивно окрашенные кристаллы KCl всегда обладают темновой проводимостью, так как в них трудно избавиться от полос R, R' и M. Если же это удается сделать, то никакой темновой проводимости в них не наблюдается. Проводимость в них появляется только после облучения рентгеновыми лучами. В облученных кристаллах появляются вакантные места ионов обоих знаков, а вследствие этого образуются сложные центры, дающие полосы поглощения в длинноволновой части спектра.

---

* Мецик М. С., Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та, вып. 35, 60 (1956).

** Ляст И. Ц., Ж. техн. физ., 26, 2293 (1956).

*** Першиц Я. Н., Тарасенко Г. Д., Изв. высш. учебн. заведений. Физика, № 5 (1958).

В. Ф. Писаренко.— Я занимался исследованием зависимости спектрального распределения фотопроводимости KBr от предварительной обработки. В работе сопоставлялись спектры поглощения монокристаллических образцов KBr: 1) подвергнутых окрашиванию по Арцыбышеву, 2) окрашиванию электролизом с плоскими алюминиевыми электродами, 3) рентгенизованных и 4) переведенных в так называемое «измененное состояние» *. Спектры поглощения образцов измерялись на СФ-4 по общепринятой методике.

Спектральное распределение фотопроводимости измерялось следующим образом. Калиброванный по энергии монохроматический пучок света освещал кристалл перпендикулярно полю. Ток измерялся электрометром Комптона (чувствительность по току 10^{-12} А мм$^{-1}$). Поляризация образцов не допускалась.

По измеренной величине фототока, разности потенциалов на образце и интенсивности падающего света вычислялось произведение квантового выхода на сдвиг электрона по формуле

$$i = \eta\omega eV \frac{N}{d^2},$$

где η — квантовый выход фотоэлектронов; ω — перемещение электрона в поле 1 V см$^{-1}$; V — разность потенциалов на образце; d — расстояние между электродами; N — количество квантов, падающих в 1 сек.

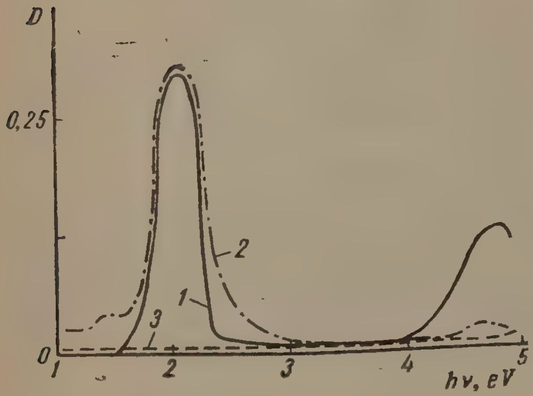


Рис. 1

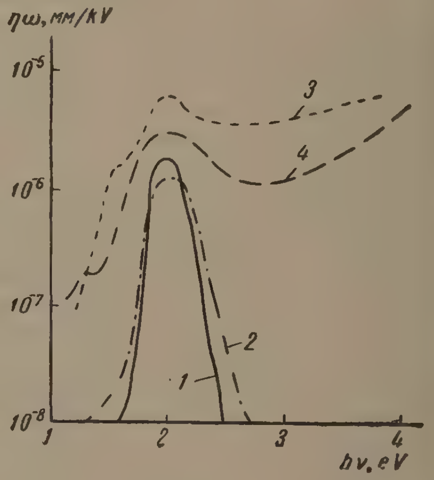


Рис. 2

Рис. 1. Спектр поглощения KBr, обработанного различными способами: *1* — рентгенизованного, *2* — окрашенного электролизом, *3* — переведенного в «измененное состояние»

Рис. 2. Спектральное распределение фотопроводимости KBr, обработанного различными способами: *1* — рентгенизованного, *2* — окрашенного электролизом, *3* — переведенного в «измененное состояние», *4* — окрашенного в парах калия **

Спектры поглощения образцов KBr, подвергнутых различным обработкам, представлены на рис. 1. Обратим внимание на тот факт, что при любой обработке в области 2,8÷3,8 eV поглощение света практически близко к нулю. Кроме того, поглощение образцов в «измененном состоянии» почти во всем спектре очень мало. Отметим, что рис. 1 дает также качественный характер спектров поглощения.

Результаты исследования спектрального распределения фотопроводимости приведены на рис. 2. Здесь же приведены данные, заимствованные у Инчауспе ** для аддитивно окрашенных образцов (по его данным, спектр поглощения этих кристаллов состоит из одной *F*-полосы):

Сравнение данных рис. 1 и 2 приводит к следующим выводам.

1. Образцы, окрашенные электролизом и облучением, имеют одну полосу фоточувствительности, соответствующую *F*-полосе.

2. Образцы, находящиеся в «измененном состоянии», имеют наибольшую фоточувствительность, хотя поглощение в них ничтожно. Область фоточувствительности перекрывает почти весь исследованный спектр, причем максимум фоточувствительности этих образцов соответствует *F*-полосе.

3. Аддитивно окрашенные образцы, по данным Инчауспе **, имеют фоточувстви-

---

* Писаренко В. Ф., Докл. АН СССР, 115, 898 (1957).

** Inchauspe N., Phys. Rev., 106, 899 (1957).

тельность, аналогичную фоточувствительности образцов, находящихся в измененном состоянии.

Результаты можно интерпретировать следующим образом: в измененных образцах имеется равновесная (менее 10^{13} см$^{-3}$) концентрация вакансий, являющихся основными центрами прилипания или рекомбинации в KBr; поэтому возбужденные светом носители будут длиннопробежными, причем в области 1÷1,8 eV носителями являются, вероятно, электроны, а в коротковолновой области — дырки.

Об этом же говорит распределение фотопроводимости у аддитивно окрашенных кристаллов. Шамовским * показано, что при аддитивном окрашивании образование вакансий катионов маловероятно, и в этом случае центрами захвата являются F-центры, особенно для низких температур, когда образуются стабильные F'-центры. Поэтому мы предполагаем, что при изменении состояния и при аддитивном окрашивании в кристалле образуется малая концентрация центров с полосой поглощения в области 2,8÷3,8 eV, а носителями, освобождаемыми светом из этих центров, являются дырки, аналогично ионизации V-центров. Эти дырки будут длиннопробежными, так как в аддитивно окрашенных, и особенно в образцах с «измененным состоянием», таких центров очень мало. Это и приводит к большой фоточувствительности этих образцов.

---

* Шамовский Л. М., Рыбакова Л. И., Гостева М. И., Докл. АН СССР, **91**, 67 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. Н. ГУБКИН и В. С. СОРОКИН

ПЬЕЗОЭФФЕКТ В ЭЛЕКТРЕТАХ

Введение

Впервые Адамс в 1927 г. указал [1], что у электретов должен наблюдаться пьезоэффект, обусловленный изменением полупостоянной поляризации. Позднее этот вопрос изучали Майснер и Бекман [2], а затем Гемант [3]. В 1936 г. Тиссен, Винкель и Герман [4] пришли к выводу, что наблюдаемый у электретов пьезоэффект связан, по-видимому, с изменением формы образца, а следовательно, и емкости системы образец — электроды при наложении нагрузки. Более подробно этот вопрос не изучался.

В работах [1—4] исследовались электреты, приготовленные на основе карнаубского воска. Поэтому давление на электрет не могло превышать более 5 кГ см$^{-2}$, так как при дальнейшем увеличении нагрузки образец растрескивался. Это приводило к тому, что наблюдаемый эффект не мог быть большим и часто не превышал чувствительности электрометра [3].

Полученные в последнее время [5] электреты из керамики дают возможность более подробно исследовать этот вопрос, не ограничивая себя выбором давления, так как керамические образцы способны выдержать несравнимо более высокие нагрузки. Кроме того, керамические электреты имеют ряд свойств, которые отличают их от электретов из карнаубского воска [5—6]. В частности, они имеют большую величину полупостоянной поляризации (см. таблицу), что весьма существенно для пьезоэффекта. Действительно, если эта полупостоянная поляризация способна изменяться при изменении механического давления, то электрет будет иметь пьезоэффект.

Вопрос о пьезоэффекте в электретах тесно связан с вопросом о физической природе гетерозаряда электретов. Поэтому изучение пьезоэффекта в электретах, кроме самостоятельного интереса, важно также для понимания сущности электретного эффекта вообще.

Феноменологическое описание

Рассмотрим схему электрета, помещенного между двумя металлическими электродами одного потенциала («закороченный электрет» (рис. 1)). Как правило, электрет имеет и поверхностные и объемные заряды, которые могут быть как связанными, так и свободными. Можно считать, что у керамических электретов связанным зарядом является, в основном, гетерозаряд, а свободным — гомозаряд.

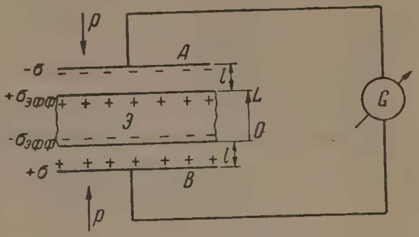
Введем следующие обозначения: σ_1^0 и σ_2^0—поверхностные плотности заряда электрета соответственно на одной и на другой его сторонах причем

$$\sigma_1^0 = \sigma_{1f}^0 + \sigma_{1r}^0 \text{ и } \sigma_2^0 = \sigma_{2f}^0 + \sigma_{2r}^0,$$

где σ_{1f}^0 и σ_{2f}^0 — поверхностные плотности связанного заряда, а σ_{1r}^0 и σ_{2r}^0 — поверхностные плотности свободного заряда; $\rho_r(x)$ — объемная плотность свободного заряда; $\rho_f(x)$ — объемная плотность связанного заряда; $\rho_f = -\operatorname{div} P$, где P — полупостоянная поляризация.

Будем рассматривать случай, когда $\sigma_1^0 = -\sigma_2^0 = \sigma^0$, $\sigma_{1f}^0 = -\sigma_{2f}^0 = \sigma_f^0$

$\int\limits_0^L \rho_r(x)\,dx = 0$, т. е. электрет в целом нейтрален.



ис. 1. Схематическое изображение элект-
ета и электродов при исследовании пьезо-
ффекта: Э — электрет; А и В — электро-
ды; G — баллистический гальванометр

Если $E(x)$ — поле внутри незакороченного электрета, а E — поле ежду поверхностями электрета и металлическими электродами в случае акорачивания, то [6]:

$$\sigma = \frac{E}{4\pi} = \frac{\sigma_{эфф}}{\left(\frac{2\varepsilon l}{L} + 1\right)}, \tag{1}$$

де σ — поверхностная плотность заряда, индуцированного на электро-ах; ε — диэлектрическая проницаемость материала электрета, а $\sigma_{эфф}$ — ффективная поверхностная плотность заряда электрета, равная [6]:

$$\sigma_{эфф} = \frac{\varepsilon}{4\pi L}\int\limits_0^L E(x)\,dx = \sigma^0 + \frac{1}{2L}\left\{\int\limits_0^L\left(\int\limits_0^x \rho_r(x)\,dx\right)dx - \right.$$

$$\left. - \int\limits_0^L\left(\int\limits_x^L \rho_r(x)\,dx\right)dx - 2\int\limits_0^L P(x)\,dx + 2PL\right\}. \tag{2}$$

Внешней характеристикой пьезоэффекта электретов будет являться зменение σ при наложении на электрет механической нагрузки или ее даления, т. е. величина $\frac{d\sigma}{dp}$. В общем случае при изменении механиче-кого давления p могут изменяться все величины, входящие в формулу (1), а именно: $\sigma_{эфф}$, l, L и ε.

Дифференцируя формулу (1) по p и считая, что $\frac{d\varepsilon}{dp} \sim \frac{dN}{dp}$, где N — исло молекул в 1 см^3, получим

$$\frac{d\sigma}{dp} = \frac{1}{\left(\frac{2\varepsilon l}{L} + 1\right)}\left\{\frac{d\sigma_{эфф}}{dp} - \frac{2\sigma_{эфф}}{L\left(\frac{2\varepsilon l}{L} + 1\right)}\left(\varepsilon\frac{dl}{dp} + \frac{l}{3}\alpha\left[3\varepsilon - 2\gamma(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)\right]\right)\right\}; \tag{3}$$

десь α — обратная величина модуля Юнга, а γ — коэффициент Пуассона.

Рассмотрим два частных случая.

1. $\frac{2\varepsilon l}{L} \ll 1$.

Из формулы (1) следует, что

$$\frac{d\sigma}{dp} = \frac{d\sigma_{эфф}}{dp}. \tag{4}$$

Таким образом, в этом случае эффект обусловлен только изменением эффективной поверхностной плотности заряда. Назовем этот эффект «истинным пьезоэффектом» электретов. На практике этот случай соответствует электретам, у которых электроды очень плотно прилегают к поверхности образцов, например, нанесены вжиганием или вакуумным распылением серебра (серебрёные образцы).

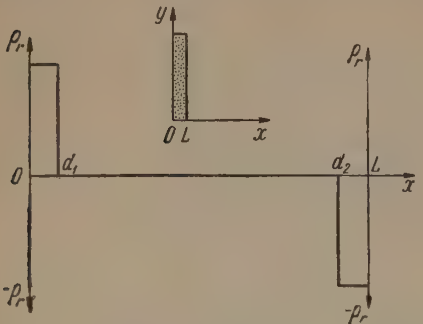


Рис. 2. Схематическое изображение расположения гомозаряда в электретах: $d_1 = L - d_2$; $(\rho_r)_0 = -(\rho_r)_L = \rho_r$

2. $\dfrac{d\sigma_{\text{эфф}}}{dp} = 0$

В этом случае эффект связан с наличием зазора между поверхностью электрета и электродами. Будем называть его «квазипьезоэффектом».

В общем случае, согласно формуле (3), у электрета, имеющего обычные накладные электроды, может наблюдаться как квазипьезоэффект, так и «истинный» пьезоэффект.

Рассмотрим более подробно «истинный» пьезоэффект электретов. Предположим для простоты вычислений, что $\operatorname{div} P = 0$. Известно [4], что гомозаряд электретов обычно располагается только в тонких приэлектродных слоях. Следовательно, зависимость $\rho(x)$ от расстояния от одной из поверхностей электрета x может иметь приблизительно вид, представленный на рис. 2. Тогда при помощи формулы (2) получим

$$\sigma_{\text{эфф}} = \sigma^0 + \frac{\rho_r}{L} d_1 (L - d_1). \tag{5}$$

Сделав естественное предположение, что величина гомозаряда может изменяться при наложении механической нагрузки только за счет изменения геометрических размеров образца, из формул (3) и (5) получим

$$\frac{d\sigma}{dp} = -2\alpha\gamma\sigma_{\text{эфф}} - \frac{dP}{dp}. \tag{6}$$

Оценим первый член формулы (6). Так как $\alpha \approx 10^{-6}$ см^2 кГ$^{-1}$ (для фарфора), $\sigma_{\text{эфф}} \approx 10^{-8}$ кул см$^{-2}$ (для керамических электретов), а $\gamma = 0{,}25$, то $2\alpha\gamma\sigma_{\text{эфф}} \approx 0{,}5 \cdot 10^{-14}$ кул кГ$^{-1}$. Эта величина очень мала, во всяком случае измерить ее на опыте при помощи баллистических гальванометров невозможно. Следовательно, истинный пьезоэффект электретов обусловлен всецело изменением полупостоянной поляризации (гетерозаряда) и не зависит от наличия гомозаряда.

Рассмотрим квазипьезоэффект электретов. Оценим произведение:

$$\frac{2\sigma_{\text{эфф}}}{L\left(\frac{2\varepsilon l}{L}+1\right)^2}\left\{\frac{l}{3}\alpha\left[3\varepsilon - 2\gamma(\varepsilon-1)(\varepsilon+2)\right]\right\},$$

взятое из формулы (3). При $l = 10^{-3}$ см, $\alpha = 10^{-6}$ см^2 кГ$^{-1}$, $\varepsilon = 100$, $L = 1$ см и $\sigma_{\text{эфф}} = 10^{-8}$ кул см$^{-2}$, оно равно 10^{-13} кул кГ$^{-1}$, т. е. недостаточно велико для того, чтобы его можно было измерить на опыте даже при максимальном давлении 300 кГ см$^{-2}$. Следовательно, из формулы (3) имеем, что

$$\frac{d\sigma}{dp} = -\frac{2\sigma_{\text{эфф}}}{L\left(\frac{2\varepsilon l}{L}+1\right)^2}\varepsilon\frac{dl}{dp}, \tag{7}$$

т. е. квазипьезоэффект электретов обусловлен в основном изменением зазора l при изменении механической нагрузки.

Величина зазора l связана с недостаточно плотным прилеганием электродов к поверхности образца. Только при идеальной обработке поверхнотей образцов и электродов $l \to 0$. Однако, как показывает опыт, более щательная полировка поверхностей образца и электродов лишь немного уменьшает величину квазипьезоэффекта. Из всего сказанного видно, что изменение l при механическом давлении может носить весьма сложный характер.

Из формулы (7) следует, что $\frac{d\sigma}{dp}$ в случае квазипьезоэффекта пропорциональна поверхностной плотности заряда $\sigma_{\text{эфф}}$ и диэлектрической проницаемости материала электрета ε. Последнее будет верно только тогда, когда знаменатель в формуле (7) не сильно зависит от ε.

Из (3), (6) и (7) следует, что общая формула, описывающая пьезоэффект в электретах, имеет следующий вид:

$$\frac{d\sigma}{dp} = \frac{1}{\left(\frac{2\varepsilon l}{L} + 1\right)} \left\{ \frac{dP}{dp} - \frac{2\sigma_{\text{эфф}}}{L\left(\frac{2\varepsilon l}{L} + 1\right)}\, \varepsilon\, \frac{dl}{dp} \right\}. \qquad (8)$$

Экспериментальные результаты

Пьезоэффект исследовался у электретов из титанатов II группы системы Менделеева [5]. Исследованные электреты представлены в таблице, здесь же даны величины полупостоянной поляризации P, которой обладают эти электреты при соответствующем режиме поляризации.

Графа III таблицы соответствует поляризации образцов в поле 20 kV см$^{-1}$ при комнатной температуре в течение 6 час, графы IV и V — следующему режиму поляризации: образцы нагревались до 200° без включения поля, затем включалось поле, образцы выдерживались в течение 2 час при 200°, следующие четыре часа температура снижалась до 30°, после чего поле снималось (напряженность поля была равна 2 kV см$^{-1}$ и 20 kV см$^{-1}$). Величина полупостоянной поляризации определялась методом деполяризации электретов [7].

Электреты поляризовались с нагреванием до 200°. Напряженность поля поляризации была равна 5 kV см$^{-1}$ у электретов из СВТ и 10 kV см$^{-1}$ у остальных. Некоторые образцы, в отличие от остальных, поляризовались при комнатной температуре. Такой режим назван везде ниже «холодной поляризацией».

Исследование проводилось статическим методом. На образцы (диаметром от 30 до 60 мм, толщиной 5 мм) подавалось механическое давление до 300 кГ см$^{-2}$ при помощи рычажного пресса. Заряд измерялся баллистическим гальванометром. Все измерения были выполнены с двумя различными партиями образцов, одна из которых имела электроды, нанесенные вакуумным распылением серебра (серебрёные образцы), а другая — обычные накладные электроды.

Серебрёные образцы

Эксперименты с серебрёными образцами показали, что у всех исследуемых электретов за исключением электретов из СВТ (стронций—висмут — титаната), не наблюдается никакого тока во внешней цепи при изменении нагрузки. Электреты же из СВТ дают прямую пропорциональную зависимость между зарядом Q, возникающим в процессе опыта, и прикладываемым давлением p. Величина пьезомодуля несколько отличается у электретов, изготовленных из различных партий материалов. В среднем же пьезомодуль δ равен $1{,}5 \cdot 10^{-11}$ кул кГ$^{-1}$. При этом не обнаружено никакого изменения δ в течение года. У электретов, полученных при холодной поляризации, пьезомодуль примерно в 10 раз меньше.

Результаты опытов представлены на рис. 3 и 4. При нагрузке и разгрузке получаются заряды Q, одинаковые по абсолютной величине, но разные по знаку. Для сравнения аналогичные опыты проделаны с поляризованными образцами из $BaTiO_3$, которые также являются электретами [5]. При поляризации в поле 5 kV см$^{-1}$ пьезомодуль $BaTiO_3$ равен $6 \cdot 10^{-10}$ кул кГ$^{-1}$ и одинаков как при холодной, так и при горячей поляризации (см. таблицу).

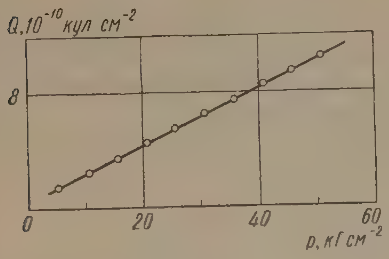


Рис. 3

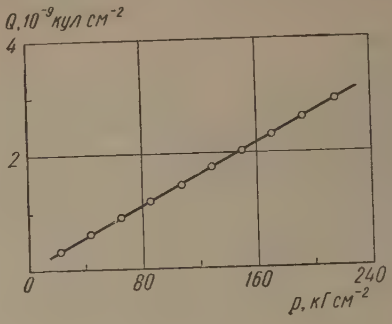


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость заряда, возникающего при давлении, от величины давления для электретов из СВТ (серебрёные образцы). Интервал давления 0÷60 кГ см$^{-2}$

Рис. 4. То же, что на рис. 3, но интервал давления 0÷240 кГ см$^{-2}$

Характеристики исследованных электретов

Материал электрета	ε	$P \cdot 10^8$, кул см$^{-2}$			$\delta \cdot 10^{11}$ кул кГ$^{-1}$
		20 kVсм$^{-1}$ 20°	2 kVсм$^{-1}$; 200°	20 kV см$^{-1}$; 200°	
I	II	III	IV	V	VI
$MgTiO_3$	15	<1	13	380	—***
$ZnTiO_3$	22	<1	—**	140	—***
$BaO \cdot 4TiO_2$	28	<1	—**	—**	—***
$Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$	80	14	—**	870	—***
$CaTiO_3$	150	10	93	690	—***
$SrTiO_3$	175	23	67	610	—***
СВТ*	750	71	38	240	1,5
$BaTiO_3$	1200	100	—**	—**	60

---

* СВТ—твердый раствор $SrTiO_3$—$Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ или $SrTiO_3$ — $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$.

** Данные еще не получены.

*** Пьезоэффект не обнаружен.

Согласно приведенным выше расчетам, можно сказать, что у электретов из СВТ и $BaTiO_3$ наблюдается истинный пьезоэффект, обусловленный изменением полупостоянной поляризации.

Накладные электроды

В этом случае у электретов из СВТ наблюдается весьма сложная зависимость Q от p (рис. 5). На рисунке даны абсолютные величины зарядов Q, при нагрузке и разгрузке получаются заряды различного знака, а также показано, как изменяется $\sigma_{эфф}$ за время опыта. Известно [5], что $\sigma_{эфф}$ электретов уменьшается, если ее измерять методом электростатической индукции большое число раз подряд. Здесь это наблюдается. Однако уменьшение $\sigma_{эфф}$ происходит здесь сильнее, что, по-видимому, связано с влиянием механической нагрузки. Как можно видеть, результаты, представленные на рис. 5, качественно согласуются с формулой (8). Аналогичная картина наблюдается также у электретов из $BaTiO_3$.

У всех остальных исследуемых электретов обнаружен квазипьезоэффект, величина которого пропорциональна $\sigma_{эфф}$ и ε материала, как это и следует из расчетов (формула (7)). В качестве примера на рис. 6 и 7 представлены данные опытов для электретов из $CaTiO_3$ и $SrTiO_3$. На этих рисунках показано, как изменяется заряд, возникающий при изменении механической нагрузки, от величины этой нагрузки и со временем. Кроме того, здесь же дано изменение поверхностной плотности заряда исследуемого электрета $\sigma_{эфф}$ и контрольного электрета $\sigma_к$ во время проведения опыта. При этом $\sigma_к$ контрольных образцов измерялась одновременно с $\sigma_{эфф}$ исследуемых образцов методом электростатической индукции. Давление на контрольные образцы не подавалось. У остальных электретов квазипьезоэффект соответственно меньше, так как меньше их диэлектрическая проницаемость.

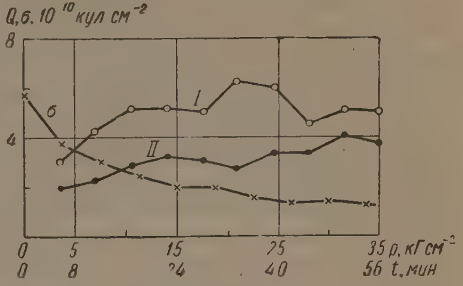


Рис. 5. Зависимость заряда, возникающего при давлении, от величины давления для электретов из СВТ (накладные электроды): I — нагрузка; II — разгрузка. Зависимость $\sigma_{эфф}$ от времени при проведении опыта

Из рис. 6 и 7 видно, что если при первом наложении нагрузки квазипьезоэффект значителен $\left(\frac{d\sigma}{dp} \approx 10^{-11} \text{кул кГ}^{-1}\right)$, то затем он резко уменьшается, причем это уменьшение следует за уменьшением $\sigma_{эфф}$. Опыт показал также, что при действии на электрет механического давления одинаковой величины более 10 раз подряд уменьшение $\sigma_{эфф}$ замедляется, и, соответственно, величина квазипьезоэффекта становится более стабильной.

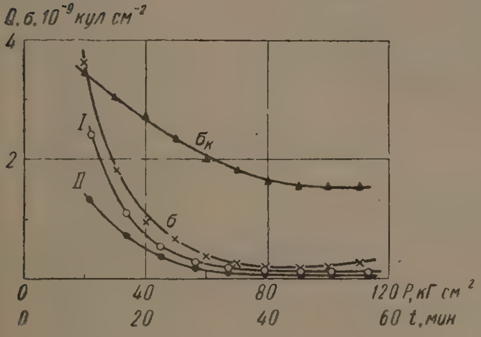


Рис. 6

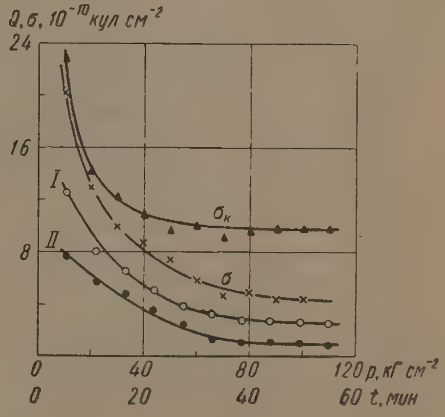


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость заряда, возникающего при давлении, от величины давления для электретов из $CaTiO_3$ (накладные электроды): I — нагрузка; II — разгрузка. Зависимость $\sigma_{эфф}$ и $\sigma_к$ (контрольного образца) от времени при проведении опыта

Рис. 7. То же, что на рис. 6, но для электретов из $SrTiO_3$

Полагая чисто формально, что $\frac{dl}{dp} = -\alpha' l$, где $E' = 1/\alpha'$ — некоторый эффективный модуль Юнга, характеризующий изменение величины зазора l, можно из формулы (7) найти E'. Для электретов из $CaTiO_3$ $E' \approx \approx 10$ кГ см$^{-2}$, такой же порядок величины имеет E' и других электретов.

Заключение

Пока трудно сказать что-либо определенное о физической природе полупостоянной поляризации, обнаруженной нами в титанатах II группы системы Менделеева (см. таблицу). Однако, если высказать предположение, что все исследуемые титанаты обладают спонтанной поляризацией с коэрцитивной силой, уменьшающейся при увеличении ε, то многие свойства этих диэлектриков легко объясняются. Так, например, в этом случае легко понять наличие полупостоянной поляризации и большой диэлектрической проницаемости у исследуемых диэлектриков, а также наличие пьезоэффекта у СВТ.

Согласно этой гипотезе коэрцитивная сила у $BaTiO_3$ наименьшая, поэтому у него уже при комнатной температуре имеют место типичные для сегнетоэлектретов петли гистерезиса и нелинейность ε. Диэлектрики же с меньшей ε должны, как нам кажется, проявлять свои сегнетоэлектрические свойства при повышенных температурах. В связи с этим они не могут быть заполяризованы при комнатной температуре (см. таблицу). В свете этого предположения проясняется и физическая природа гетерозаряда у исследуемых неорганических электретов, т. е. что гетерозаряд образуется за счет спонтанной поляризации.

В заключение следует отметить, что электропроводность нового пьезоэлектрика СВТ на 2—4 порядка меньше электропроводности титаната бария. Поэтому в целом ряде случаев практическое использование СВТ в качестве пьезоэлектрика может быть предпочтительнее, несмотря на то, что пьезомодуль у СВТ в 60 раз меньше,чем у титаната бария (см. таблицу).

Авторы благодарят Г. И. Сканави за обсуждение результатов работы.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Adams E. P., J. Frankl. Inst., **204**, 469 (1927).
2. Meissner A., Beckmann R., Z. Techn. Phys., **9**, 430 (1928).
3. Gemant A., Phil. Mag., **20**, 929 (1955).
4. Thiessen P., Winkel A., Herrman K., Phys. Z., **37**, 511 (1936).
5. Губкин А. Н., Сканави Г. И., Ж. эксперим. и теор. физ., **32**, 140 (1957); Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 330 (1958).
6. Губкин А. Н., Ж. техн. физ., **27**, 1955 (1957).
7. Губкин А. Н., Митронина В. С., Сергиенко В. Ф., Субботин М. И., Приборы и техника эксперимента, *4*, 113 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 2 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. К. ВОДОПЬЯНОВ и Г. И. СКАНАВИ

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ МЕДЛЕННЫМИ НЕЙТРОНАМИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТИТАНАТОВ

В ряде работ, опубликованных за последние годы, показано, что наличие дефектов в диэлектриках тесно связано с их диэлектрическими свойствами. Например, при большой концентрации вакантных узлов в катионной части решетки типа перовскита возникает, как было показано в работах [1, 2], ярко выраженная релаксационная поляризация, обусловливающая весьма высокую диэлектрическую проницаемость и повышенные потери. В этих работах дефекты (катионные вакансии) создавались путем получения твердых растворов типа вычитания, в которых часть двухвалентных катионов стронция замещалась трехвалентными ионами висмута, имевшими тот же радиус, что и ионы стронция.

В связи с этими результатами возникла мысль получить релаксационную поляризацию в ионных структурах, создавая достаточно большую концентрацию дефектов каким-нибудь физическим методом, например облучением тяжелыми частицами.

Нами было предпринято исследование диэлектрических свойств ряда титанатов до и после облучения медленными нейтронами в ядерном реакторе. Наличие ядра титана в составе всех титанатов давало основание надеяться на образование большой концентрации дефектов в кристаллических структурах, так как эффективное сечение захвата медленных нейтронов для ядра титана сравнительно велико (5,6 барн). Действительно, после облучения был получен значительный эффект изменения диэлектрических свойств исследуемых титанатов.

Образцы титанатов помещались в специальные исследовательские каналы ядерного реактора. Эти каналы находились вблизи тепловой колонки. При этом использовались как сухие каналы, так и каналы, заполненные водой (вода в данном случае охлаждала образцы). Средняя температура в канале поддерживалась в пределах 70—80°. Однако температура самих образцов была много выше за счет разогрева образцов в связи с происходящими в них ядерными реакциями. Как известно, функция распределения нейтронов котла по энергиям имеет вид гауссовой кривой с максимумом, приходящимся на энергию 0,025 eV. Таким образом можно считать, что подавляющее число нейтронов являлось тепловыми.

Для нас существенно было прежде всего выяснить, какой вид излучения ответствен за наблюдаемый нами эффект, ибо в реакторе, помимо медленных, присутствуют быстрые нейтроны (хвост кривой распределения), осколки деления, β-лучи и γ-излучение.

В отношении осколков деления можно было думать, что они вообще не попадают на исследуемый образец, ибо в силу их большой массы и заряда, а следовательно, сильного взаимодействия с веществом, их пробег был мал (порядка нескольких микрон) и они все задерживались в ядерном топливе. Мягкая и средняя β-радиации также не играют роли ввиду их слабой проникающей способности.

Специальными экспериментами мы установили, что жесткая β-компонента, проникающие γ-лучи и быстрые нейтроны также не играют существенной роли. Для этого мы окружали облучаемые в реакторе образцы кадмиевой фольгой, которая поглощает медленные нейтроны, но беспрепятственно пропускает быстрые нейтроны и проникающие β- и γ-лучи. Поскольку при использовании кадмиевой фольги обнаруженный нами эффект не наблюдался, можно было с уверенностью считать, что именно медленные нейтроны ответственны за наблюдаемый нами эффект.

Энергия теплового нейтрона недостаточна для того, чтобы могли образоваться дефекты при непосредственном рассеивании нейтронов на ядрах, поэтому дефекты могут возникать лишь как следствие ядерных реакций. Единственной возможной ядерной реакцией для тепловых нейтронов является реакция типа (n, γ). Эта реакция может идти на всех входящих в исследуемые соединения элементах. Рассмотрим ее на титане. Реакция (n, γ) с образованием нестабильного ядра идет на изотопе $_{22}\mathrm{Ti}^{50}$ и имеет следующий вид:

$$\mathrm{I}\quad {}_{22}\mathrm{Ti}^{50} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}_{22}\mathrm{Ti}^{51*} + \gamma$$

$$\mathrm{II}\quad {}_{22}\mathrm{Ti}^{51} \xrightarrow{(72\ \text{дн})} {}_{23}V^{51} + {}^{-}\beta\ (0{,}45\ \mathrm{MeV}) + \gamma\ (1\ \mathrm{MeV})$$

$$\Big|\ \xrightarrow{(3\ \text{мин})} {}_{23}\mathrm{V}^{51} + {}^{-}\beta\ (1{,}6\ \mathrm{MeV}).$$

Энергетический спектр γ-квантов на первом этапе указанной реакции при высвечивании компаунд-ядра определялся Грошевым и его сотрудниками [3]. Этот спектр содержит следующие значения энергии: 1,39; 1,6; 4,8; 6,42 и 9,17 MeV. Зная энергию γ-квантов и применяя закон сохранения импульсов, можно определить энергию отдачи ядра. Энергия отдачи ядра Ti при вылете γ-кванта с наименьшей энергией каскада (1,39 MeV) равна ~30 eV.

С другой стороны, энергия, необходимая для выбивания атома из места закрепления в кристаллической решетке, исходя из оценок Зейтца, соответствует величине порядка 25 eV. Таким образом энергии γ-квантов, испускаемых ядром Ti, заведомо достаточно для образования дефекта типа Френкеля. Аналогично, зная энергию β-частиц, можно определить энергию отдачи ядра, которая и в этом случае оказывается достаточной для образования дефектов. Образование дефектов происходит согласно указанной реакции в два этапа, резко разграниченных во времени.

Первый этап образования дефектов — распад компаунд-ядра с высвечиванием γ-квантов — протекает лишь при непосредственном облучении образца в реакторе и прекращается тотчас же по прекращении облучения.

Что касается второго этапа — распад нестабильного изотопа (с вылетом β- и γ-частиц), то он осуществляется и после удаления образцов из реактора. Второй этап образования дефектов имеет место тем дольше, чем больше период полураспада данного элемента.

Следует отметить, что наряду с образованием дефектов происходит также их отжиг, который существенно зависит от температуры образца: чем выше температура, тем больше подвижность дефектов и тем вероятнее их рекомбинация.

Объектами исследования служили титанаты магния, цинка, кальция, стронция, висмута, бария и стронций—висмут—титанат. Поликристаллические образцы представляли собой диски диаметром 12 мм и толщиной 0,5; 0,8 и 1 мм. В качестве электродов применялся химически чистый алюминий, который наносился на образцы методом вакуумного распыления. Алюминий был выбран потому, что он не претерпевает существенных изменений в реакторе. Образцы после облучения в ядерном реакторе обладали наведенной β - и γ-активностью от десятков до сотен милликюри в зависимости от интегральной дозы облучения и материала.

Была проведена серия облучений указанных титанатов при интегральных потоках 10^{17}, 10^{18} и 10^{19} n/см². При интегральном потоке 10^{18} n/см² и выше обнаружено сильное увеличение угла диэлектрических потерь для всех титанатов (см. таблицу). Установлено, что при облучении образцов в канале с водой эффект сильно возрастает; это можно объяснить менее интенсивным отжигом дефектов в результате отвода тепла водой.

Титанаты	tg δ			
	до облучения	после облучения		
		в сухом канале, 10^{19} n/см²	в канале с водой, 10^{18} n/см²	в сухом канале, 10^{19} n/см²
Bi	0,0013	0,034	0,06	—
Ca	0,0017	0,0028	0,10	0,30
Sr	0,002	0,0085	0,027	—
Ba	0,011	0,02		0,12
CBT	0,003	0,0076		0,08

Что касается диэлектрической проницаемости, то она заметно возрастала лишь для титанатов цинка и магния. Для этих материалов была определена зависимость ε и tg δ от частоты при комнатной температуре (рис. 1 и 2). На рис. 3 представлена частотная зависимость ε и tg δ в области звуковых частот при различных интегральных потоках медленных нейтронов. При нагревании образцов в них происходят необратимые процессы, связанные с отжигом дефектов, в результате чего температурная зависимость ε и tg δ образцов после облучения не может быть определена. Измерения ε и tg δ исследуемых материалов производились как спустя несколько десятков часов после облучения (рис. 1—3), так и спустя значительное время (до двух лет). Оказалось, что изменение свойств, вызванное облучением, медленно уменьшается, но не исчезает полностью даже по прошествии двух лет. Нагрев образцов до 300° с медленным охлаждением устраняет эффект изменения свойств. Вышеизложенные факты подтверждают то обстоятельство, что изменение диэлектрических свойств связано с образованием дефектов.

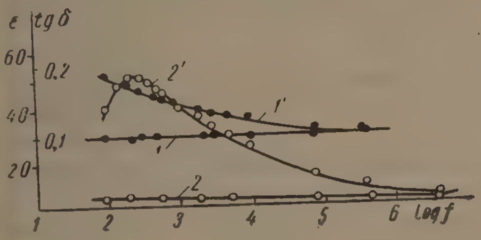


Рис. 1

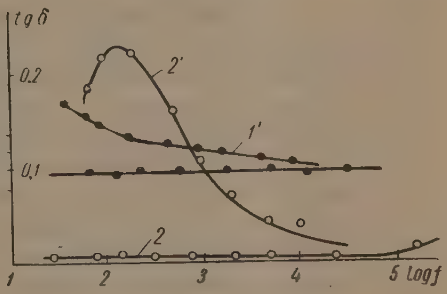


Рис. 2

Рис. 1. Частотная зависимость ε и tg δ титаната цинка при комнатной температуре до и после облучения интегральным потоком 10^{18} n/см² в канале с водой (*1* и *2* — соответственно ε и tg δ до облучения; *1'* и *2'* — после облучения)

Рис. 2. То же, что на рис. 1, для титаната магния

Из вида частотной зависимости ε и tg δ титанатов магния и цинка следует, что наведенная облучением поляризация имеет релаксационный характер. Действительно, tg δ имеет явно выраженный частотный максимум, а диэлектрическая проницаемость уменьшается с ростом частоты.

Можно думать, что в результате облучения нейтронами возрастает и электропроводность образцов, которая для титанатов имеет, в основном, электронный характер. Однако возрастание диэлектрических потерь нельзя объяснить лишь увеличением электропроводности, поскольку в этом случае tg δ должен был бы монотонно падать с частотой при неизменной диэлектрической проницаемости.

Исходя из условий максимума потерь $\omega\theta = 1$ (θ — время релаксации; ω — частота, соответствующая максимуму потерь), можно оценить энергию активации релаксирующих групп по формуле

$$U = kT\,(\ln\nu - \ln\omega),$$

где ν — частота собственных колебаний релаксирующих групп. При $\nu = 10^{12}$ сек$^{-1}$ $U = 0{,}5$ eV; при $\nu = 10^{13}$ сек$^{-1}$ $U = 0{,}6$ eV. То обстоятельство, что наблюдаемое изменение ε и tg δ весьма велико, указывает на наличие весьма большой концентрации дефектов.

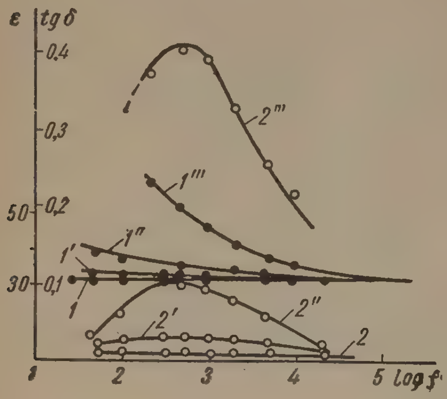


Рис. 3. Частотные зависимости ε и tg δ титаната цинка при комнатной температуре при различных дозах облучения в сухом канале (*1* и *2* — соответственно ε и tg δ до облучения; *1'* и *2'* после облучения интегральным потоком 10^{17} *n*/см^2; *1''* и *2''* — 10^{18} *n*/см^2; *1'''* и *2'''* — 10^{19} *n*/см^2)

Таким образом, в настоящей работе показано, что при облучении ионных поликристаллов большими интегральными потоками медленных нейтронов можно создать большую концентрацию дефектов типа Френкеля, особенно если в материале содержатся элементы с большим эффективным сечением захвата для медленных нейтронов. В соответствии с исходным предположением создание дефектов приводит к возникновению релаксационной поляризации, которая обусловливает возрастание диэлектрических потерь, а также диэлектрической проницаемости в том случае, когда диэлектрическая проницаемость до облучения не слишком велика (титанаты магния и цинка).

Авторы выражают благодарность Ф. Л. Шапиро за обсуждение результатов.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Сканави Г. И., Матвеева Е. Н., Ж. эксперим. и теор. физ., 30, 1049 (1956).
2. Сканави Г. И., Ксендзов Я. М., Тригубенко В. А., Прохватилов В. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 33, 320 (1957).
3. Грошев Л. В., Адьясевич Б. П., Демидов А. М., Доклады на международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Физические исследования, стр. 252.— Женева, 1955; Адьясевич Б. Д., Грошев Л. В., Демидов А. М., Атомная энергия, 2, 40 (1956).

Материалы X Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии

(Москва, 19—27 января 1960 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Б. С. ДЖЕЛЕПОВ, Р. Б. ИВАНОВ, В. Г. НЕДОВЕСОВ и Ю. Т. ПУЗЫНОВИЧ

α-ИЗЛУЧЕНИЕ U^{233}

На магнитном α-спектрометре [1] было продолжено исследование α-спектра U^{233} [2]. Было предпринято шесть серий измерений с длительностью экспозиций 46, 80, 50, 80, 120 и 90 час, соответственно. В измерениях были использованы два источника U^{233}, приготовленных методом напыления в вакууме. Полуширина спектральной линии при использовании первого источника составляла 8 keV (размеры источника — $0{,}5 \times 10$ мм). В этих условиях выполнены первые три серии измерений.

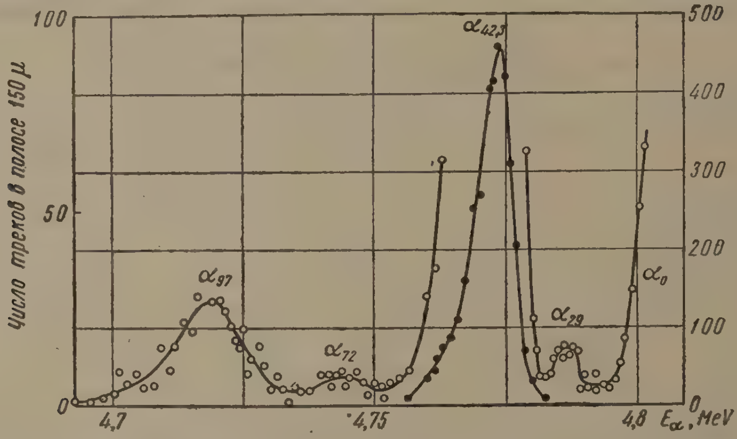


Рис. 1. Участок спектра U^{233} 4,7 ÷ 4,8 MeV (I серия). Правая шкала — для линии $\alpha_{42,3}$

При использовании второго источника в тех же условиях полуширина возросла до 10 keV, а счет на вершине линии увеличился в 2,5 раза. Пятая и шестая серии выполнены в новых условиях работы спектрометра: фотопластинка располагалась вдоль фокальной поверхности прибора (под углом 40° к радиусу спектрометра). Это позволило увеличить ширину области спектра, одновременно регистрируемой фотопластинкой, от 130 до 400 keV. Шестая серия выполнена с источником размерами 3×15 мм; полуширина линии при этом равнялась 22 keV. Светосила прибора не изменялась от серии к серии и составляла 0,21% от 4π.

На рис. 1—3 представлены участки α-спектра U^{233}, полученные в первой, пятой и шестой сериях измерений. Кроме известных α-переходов — α_0, α_1, α_2, α_3, α_4, (α_5), α_6 и (α_7) [2], — наблюдались линии, соответствующие переходам на возбужденные уровни дочернего ядра Th^{229} с энергиями 29, 72, 126 и 195 keV. Кроме того, имеется небольшое превышение над фоном в районе энергии α-частиц, соответствующей переходу на уровень 145 keV с интенсивностью $\leqslant 0{,}01\%$.

Полученные результаты — значения энергий возбужденных уровней, интенсивности α-переходов на них, квантовые характеристики уровней, а также значения фактора запрета F для α-переходов — представлены в таблице.

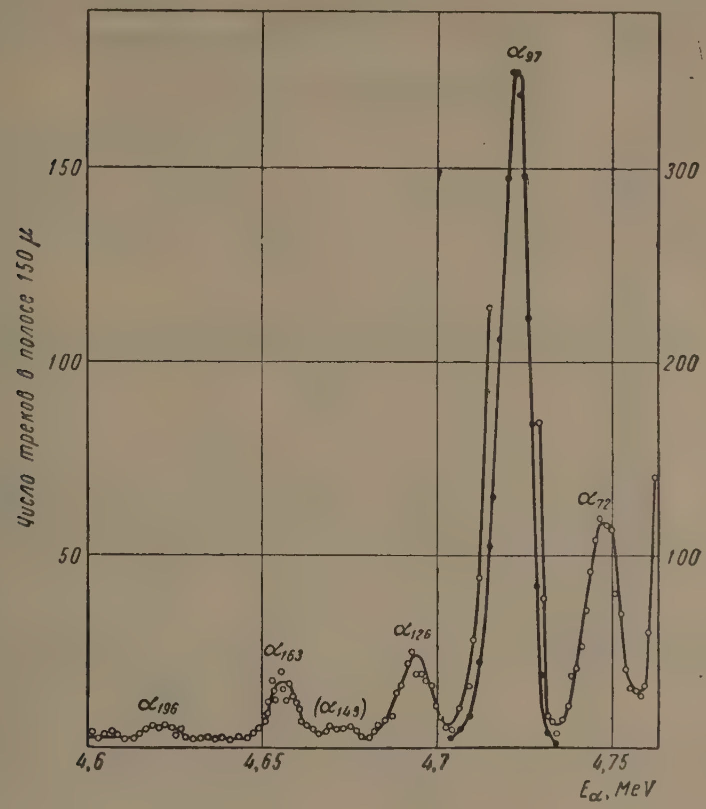


Рис. 2. Участок спектра U^{233} 4,6 ÷ 4,75 MeV (V серия). Правая шкала для линии α_{97}.

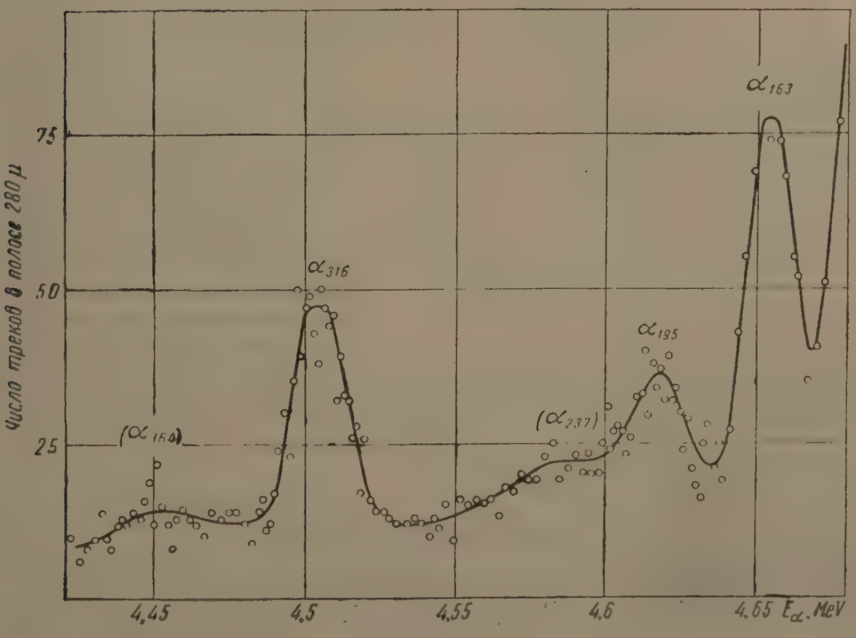


Рис. 3. Участок спектра U^{233} 4,4 ÷ 4,7 MeV (VI серия)

Уровни 29, 72, 126 и 195 keV хорошо укладываются в ротационную полосу с квантовым числом $K = 5/2$, основанную на возбужденном уровне 29 keV. Действительно, экспериментальное отношение энергий возбуждения этой полосы равно 1 : 2,26 : 3,87, а теоретическое отношение при таком спине равно 1 : 2,28 : 3,86. Обращает на себя внимание тот факт, что для этой полосы момент инерции ядра J равен моменту инерции ротационной полосы основного состояния ($K = 5/2^+$). Из анализа схемы уровней Нильсона [3] для деформированных нечетных ядер следует, что в области небольших возбуждений может находиться только один одночастичный возбужденный уровень ядра Th^{229} со спином 5/2, имеющий отрицательную четность. Поэтому мы приписываем уровню 29 keV тип $5/2^-$, а уровням 72, 126 и 195 keV — $7/2^-$, $9/2^-$ и $11/2^-$ соответственно. Повышенные значения F для переходов на эти уровни не противоречат таким квантовым характеристикам. Предложенная нами схема распада U^{233} представлена на рис. 4.

Интенсивности α-переходов при распаде U^{233} и характеристики уровней Th^{229}

Энергия уровня Th^{229}, keV	Интенсивность α-перехода, %	Характеристики уровня			Фактор запрета F
		K	I	π	
0	83	5/2	5/2	+	1,9
29±2	0,48±0,08	5/2	5/2	—	200
42,3	14,6	5/2	7/2	+	5,8
72±2	0,28±0,06	5/2	7/2	—	190
97	1,5	5/2	9/2	+	24
126±2	0,08±0,02	5/2	9/2	—	280
(145±5)	⩽0,01	—	7/2	(—)	~1700
163±2	0,06±0,02	5/2	11/2	+	200
195±3	0,015±0,05	5/2	11/2	—	500
(240±5)	⩽0,004	(5/2)	(13/2)	(+)	~1200
316±2	0,033±0,006	—	(3/2)	(+)	30
(364±5)	⩽0,004	—	(5/2)	(+)	130

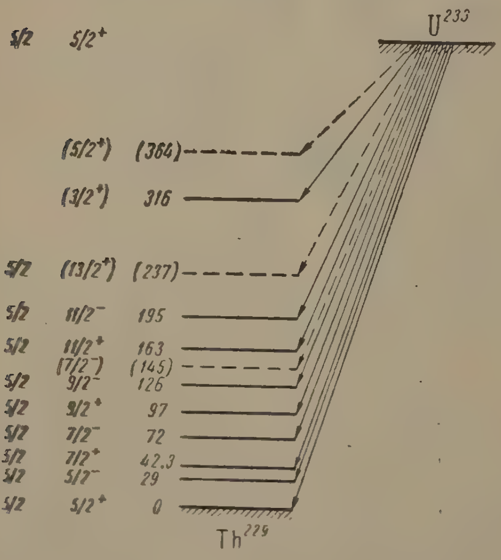


Рис. 4. Схема распада U^{233}

Авторы приносят глубокую благодарность Л. Л. Гольдину и Г. И. Новиковой за предоставление источников U^{233}, Л. К. Пекеру за обсуждение результатов, а также В. А. Белякову и В. Н. Делаеву за помощь в измерениях.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Джелепов Б. С., Иванов Р. Б., Недовесов В. Г., Чумин В. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 782 (1959).
2. Джелепов Б. С., Иванов Р. Б., Недовесов В. Г., Шишин Б. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 788 (1959).
3. Mottelson B. R., Nilsson S. G., Mat.-fys. Skr. dansk. vid. selskab, 1, *8* (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. А. БАРАНОВ, Р. М. ПОЛЕВОЙ, Ю. Ф. РОДИОНОВ, Г. В. ШИШКИН
и В. М. ШУБКО

ИЗУЧЕНИЕ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА Th^{231}*

Введение

Радиоактивное ядро Th^{231} является одним из хорошо известных β-излучателей, период полураспада которого равен 25,6 часа. Большинство экспериментов, связанных с изучением распада Th^{231}, были выполнены с образцами, выделенными из естественной или обогащенной U^{235} смеси изотопов урана. Некоторые сведения о распаде этого ядра были изложены в работах [1—6].

В последние годы Фридманом и др. [4], а также Майзе и Стернером [5] на основании экспериментальных данных были предложены отличающиеся одна от другой схемы распада Th^{231}.

Используя в качестве исходного вещества для получения Th^{231} образец тория, сильно обогащенный изотопом Th^{230}, мы предприняли дальнейшее изучение распада этого β-активного изотопа с целью построения схемы энергетических уровней ядра Pa^{231}. Такая схема представляет интерес с точки зрения обобщенной модели ядра О. Бора и известных теоретических схем С. Нильсона.

При выполнении этого исследования была использована β- и γ-спектрометрическая аппаратура, указанная в наших предыдущих статьях (см., например, [7]).

1. Приготовление источника Th^{231}

Необходимый для исследования препарат Th^{231} был получен путем облучения Th^{230} в пучке медленных нейтронов реактора РФТ. Облученный торий сплавлялся в кварцевой пробирке с $NaHSO_4$ и после растворения в $2N\ HNO_3$ осаждался на гидроокиси лантана, которая дважды переосаждалась. Для сброса протактиния проводилось трехкратное осаждение MnO_2 из HNO_3 путем добавления к исходному раствору небольшого количества 5%-ного раствора $KMnO_4$ и капли разбавленного раствора нитрита натрия с последующим нагреванием раствора на кипящей водяной бане в течение 5—10 мин.

В растворе после центрифугирования осаждалась гидроокись лантана; осадок промывался водой и растворялся в $2N$ HCl. Для отделения от носителя лантана была использована катионообменная смола Дауэкс-50 с дальнейшей отмывкой лантана $6N$ HCl.

Оставшийся невесомый Th^{231} смывался 3—4 мл 1,25 M раствора $NaHSO_4$. К раствору добавлялось 5—10 мг Fe^{3+} и осаждалась гидроокись, которая после двукратного переосаждения растворялась в 1 мл 8 N HCl. Раствор пропускали через колонку, заполненную смолой Дауэкс-1. Элюат выпаривали досуха в пробирке; добавляли две капли $2N$ HCl и этот раствор использовали для приготовления мишеней, необходимых при β- и γ-спектрометрических измерениях.

---

* Доклад на IX Всесоюзном совещании по ядерной спектроскопии (Харьков, 26 января —2 февраля 1959 г.)

2. Измерение электронного спектра

При изучении β-распада Th^{231} при помощи магнитного спектрометра были использованы очень тонкие источники (1—5 мкг см$^{-2}$). Так как толщина пленки на окне детектора электронов составляла $\sim 10^{-5}$ см, то в сочетании с указанными источниками это позволяло тщательно изучить электронный спектр, начиная с очень малых энергий электронов.

На рис. 1 представлена наиболее интересная часть электронного спектра в интервале значений $H\rho$ от 150 до 1100 Gs см. Как видно из рисунка, в низкоэнергетической части спектра (примерно до $H\rho = 550$ Gs см) интерпретация отдельных электронных линий затруднена наличием групп оже-электронов. Тем не менее, подробный анализ наблюденных линий не исключает возможности существования в ядре Pa^{231} γ-переходов малой энергии. Так, например, в указанном ядре, по-видимому, имеют место γ-переходы с энергиями $\sim$11,0; 17,1; 18,1; 19,8 и 30,6 keV. Это заключение не противоречит результатам изучения мягкого γ-излучения при помощи пропорционального счетчика, хотя и в этом случае γ-кванты указанных энергий также маскируются почти совпадающим по энергии интенсивным рентгеновским излучением.

Наиболее интенсивные конверсионные линии (№ 49, № 54) электронного спектра состоят из нескольких компонент. Линия № 49 — результат наложения следующих четырех моноэнергетических групп конверсионных электронов: L_{I}-58,5; L_{I}-59,0; L_{II}-58,5 и L_{II}-59,0. Другая интенсивная линия (№ 54) содержит по крайней мере шесть групп, именно: L_{I}-62,0; L_{II}-62,0; L_{III}-58,5; L_{III}-59,0; L_{I}-63,4; L_{II}-63,4 и K-153 (?)

В этом и предыдущем сложных случаях представлялось возможным определить класс мультипольности только для γ-переходов с энергиями 25,6 ($E1$); 58,5 ($E2$) и 59,0 ($E2$) keV.

В интервале значений $H\rho$ от 750 до 950 Gs см, помимо интенсивных M- и N-линий γ-лучей 58,5 и 59,0 keV и L-конверсионных линий переходов 81,1 и 84,2 keV, обнаружены L-линии от переходов: 73,2 (?); 76,0 (?); 82,0; 85,0; 89,8; 95,2 и 99,1 keV и K-линии переходов $\sim$163; $\sim$169 и $\sim$177 keV.

Определение класса мультипольности для этих γ-переходов связано с рядом трудностей и большим произволом. Поэтому мы ограничились определением мультипольностей только для γ-переходов энергии 81,1 ($E1$) и 84,2 ($E1$) keV.

Более подробные сведения о конверсионных линиях приведены в табл. 1, где указаны интенсивности некоторых из линий ($I_{\text{отн}}$) и мультипольности отдельных γ-переходов. Мы подчеркиваем, что интерпретация отдельных мало интенсивных линий не является однозначной.

Построенный по экспериментальным данным график Кюри дал возможность выделить четыре парциальных β-спектра с граничными энергиями, равными: $E_{01} = 302 \pm 5$; $E_{02} = 218 \pm 5$, $E_{03} = 138 \pm 5$ и $E_{04} \approx$ ≈ 90 keV. Интенсивности этих спектров соответственно равны 52, 20 22 и 6%. Этим, по-видимому, не ограничивается число парциальных β-спектров. К сожалению, график Кюри не дает возможности убедительно подтвердить высказанное предположение.

3. γ-Спектрометрические измерения

На рис. 2 показан аппаратурный спектр рентгеновского и мягкого γ-излучения Pa^{231}, снятый при помощи пропорциональных счетчиков наполненных тяжелыми газами ($Kr + CH_4$ и $Xe + CH_4$).

Метод анализа подобных спектров изложен нами в работе [7]. Применение медных и алюминиевых поглотителей позволило более подробно проанализировать приведенные на рис. 2 спектры, что в сочетании

К докл. С. А. Баранова, Р. М. Полевого и др.

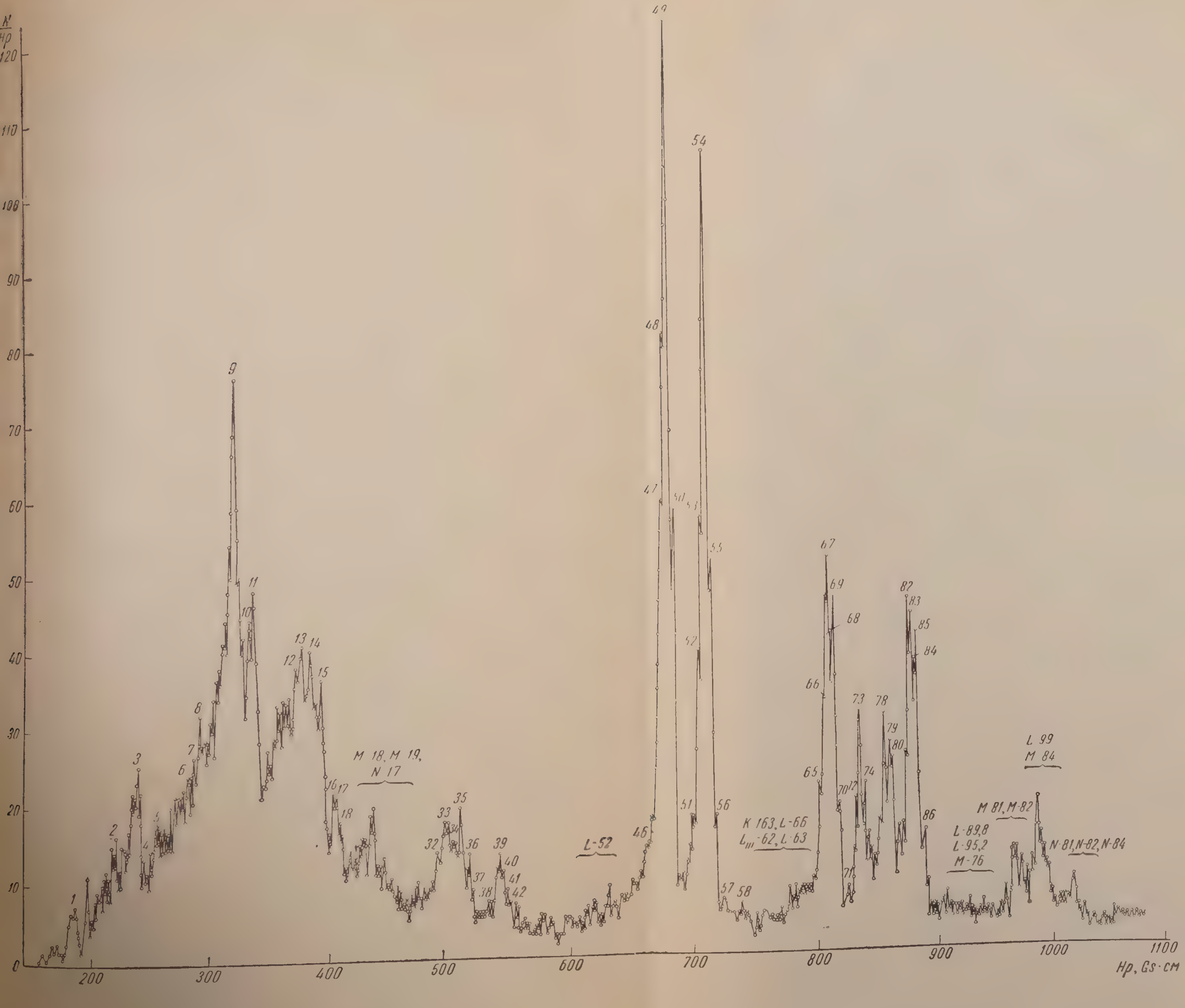


Рис. 1. Электронный спектр Th^{231} в области $H\rho = 150 \div 1100$ Gs см

Таблица 1

Интерпретация электронных линий, возникающих при распаде $Th^{231} \xrightarrow{\beta^-} Pa^{231}$

Номер линии 1	Наблюдаемая энергия электронов, keV 2	Оболочка конверсии 3	E_γ, keV 4
4	5,6	M_I	10,96
5	6,0	M_{II}	11,00
6	6,8	M_{III}	10,96
7	7,4	M_{IV}	11,00
8	7,6	M_V	11,03
			Средняя 11,03?
12	11,6	M_I	16,96
13	11,95	M_{II}	16,95
15	12,97	M_{III}	17,13
16	13,5	M_{IV}	17,10
17	13,7	M_V	17,13
22	15,7	N_I	17,07
24	16,0	N_{II}	17,21
25	16,2	N_{III}	17,19
26	16,4	N_{IV}	17,14
			Средняя 17,12?
14	12,59	M_I	17,95
18	13,9	M_{III}	18,1
19	14,45	M_{IV}	18,0
20	14,7	M_V	18,13
			Средняя 18,05?
1	3,2	L_{III}	19,92
19	14,45	M_I	19,81
21	14,9	M_{II}	19,90
23	15,75	M_{III}	19,91
25	16,2		19,80
26	16,4		19,83
29	18,4	N_I	19,77
30	18,5	N_{II}	19,87
31	18,9	N_{III}	19,89
32	19,1	N_{IV}	19,84
			Средняя 19,85
2	4,5	L_I	25,60
3	5,4	L_{II}	25,70
9	8,9	L_{III}	25,62 ($I_{\text{отн}} = 109$)
33	20,3	M_I	25,66
34	20,55	M_{II}	25,55
35	21,4	M_{III}	25,56
36	22,1	M_{IV}	25,70
37	22,2	M_V	25,63
39	24,2	N_I	25,57
40	24,4	N_{II}	25,61
41	24,7	N_{III}	25,69
42	24,9	N_{IV}	25,64
			Средняя 25,64 ($E1$)

Таблица 1 (продолжение)

Номер линии	Наблюдаемая энергия электронов, keV	Оболочка конверсии	E_{γ}, keV
1	2	3	4
10	9,5	L_{I}	30,6
11	10,4	L_{II}	30,7
18	13,9	L_{III}	30,6
			Средняя 30,64
43	31,0	L_{I}	52,10
44	31,7	L_{II}	52,00
46	35,5	L_{III}	52,22
			Средняя 52,14
47	37,4	L_{I}	58,5
49	28,2	L_{II}	58,5 ($I_{отн} \approx 146$)
54	41,8	L_{III}	58,5 ($I_{отн} \approx 113$)
66	53,2	M_{I}	58,56
67	53,5	M_{II}	58,50
69	54,35	M_{III}	58,46
70	54,9	M_{IV}	58,50
73	57,3	N_{II}	58,51
74	57,6	N_{III}	58,59
75	57,9	N_{IV}	58,64
			Средняя 58,53 ($E2$)
48	37,9	L_{I}	59,0
50	38,7	L_{II}	59,0 ($I_{отн} \approx 48$)
55	42,3	L_{III}	59,00 ($I_{отн} \approx 39$)
68	54,0	M_{II}	59,00
70	54,9	M_{III}	59,06
76	58,3	N_{V}	59,00
			Средняя 59,01 ($E2$)
51	41,05	L_{I}	62,15
53	41,8	L_{II}	62,10
58	45,2	L_{III}	61,9
			Средняя 62,05
56	42,3	L_{I}	63,4
57	43,0	L_{II}	63,3
59	46,6	L_{III}	63,3
			Средняя 63,33
58	45,1	L_{I}	66,2
59	45,9	L_{II}	66,2
62	49,7	L_{III}	66,4
			Средняя 66,3
60	47,4	L_{I}	68,5
61	48,2	L_{II}	68,5
63	51,8	L_{III}	68,5
			Средняя 68,5
64	52,1	L_{I}	73,3
65	52,9	L_{II}	73,2
72	56,5	L_{III}	73,2 (Совп. с K-169)
			Средняя 73,23

Таблица 1 (продолжение)

Номер линии	Наблюдаемая энергия электронов, keV	Оболочка конверсии	E_{γ}, keV
1	2	3	4
70	54,9	L_{I}	76,0
71	55,7	L_{II}	76,0
77	59,4	L_{III}	76,12
91	70,5	M_{I}	75,86
92	71,0	M_{II}	76,00
93	71,8	M_{III}	75,96
94	72,6	M_{V}	76,03
			Средняя 76,0
78	60,1	L_{I}	81,20 ($I_{отн} = 9{,}47$)
79	60,8	L_{II}	81,10 ($I_{отн} = 7{,}66$)
85	64,4	L_{III}	81,12 (Совп. с K-177)
99	75,8	M_{I}	81,16
100	76,2	M_{II}	81,20
102	77,0	M_{III}	81,16 (Совп. с M_{II}-82,03)
103	77,6	M_{IV}	81,20
104	77,8	M_{V}	81,23 (Совп. с L_{I} -99,07)
108	79,7	N_{I}	81,07
109	80,0	N_{II}	81,21 (Совп. с M_{III}-84,16)
			Средняя 81,16 ($E1$)
80	61,1	L_{I}	82,20
81	62,0	L_{II}	82,30
86	65,1	L_{III}	81,82
101	76,7	M_{I}	82,06
102	77,0	M_{II}	82,00 (Совп. с M_{III}-81,16)
104	77,8	M_{III}	81,96
105	78,4	M_{IV}	82,0
112	80,6	N_{I}	81,97
113	81,3	$N_{IV}-N$	82,0—82,04
			Средняя 82,03
82	63,1	L_{I}	84,20 ($I_{отн} = 18{,}4$)
83	63,8	L_{II}	84,10 ($I_{отн} = 18{,}0$)
88	67,4	L_{III}	84,12 ($I_{отн} = 0{,}87$)
106	78,8	M_{I}	84,16
107	79,1	M_{II}	84,10
109	80,0	M_{III}	84,16 (Совп. с N_{II} -81)
112	80,6	M_{IV}	84,20
115	82,8	N_{I}	84,17
116	83,0	N_{II}	84,21
117	83,4	N_{III}	84,39
			Средняя 84,16 ($E1$)
84	63,9	L_{I}	85,0
87	64,95	L_{II}	85,25
89	68,3	L_{III}	85,0
			Средняя 85,1
90	68,7	L_{I}	89,8
91	69,5	L_{II}	89,8
96	73,2	L_{III}	89,92
			Средняя 89,84

Таблица 1 (продолжение)

Номер линии	Наблюдаемая энергия электронов, keV	Оболочка конверсии	E_γ, keV
1	2	3	4
97	74,2	L_I	95,4
98	74,9	L_{II}	95,2
105	78,4	L_{III}	95,12
			Средняя 95,24
104	77,8	L	99,00 (Совп. с M_γ-81,16)
106	78,8	L_{II}	99,10
114	82,4	L_{III}	99,12
			Средняя 99,07
38	23,4	K	136
47	33	K	145,6
52	41,2	K	153,8
62[a]	50,7	K	163,28
72	56,5	K	169,2 (Совп. с L_{III}-73)
85	64,4	K	177,1 (Совп. с L_{III}-81)

Сумма интенсивностей парциальных β-спектров равна 506.

Таблица 2

Энергии γ-переходов ядра Pa^{231} (keV)

β-спектрометр	Пропорциональный счетчик	Сцинтилляционный γ-спектрометр	β-спектрометр	Пропорциональный счетчик	Сцинтилляционный γ-спектрометр
(11,1)	11,0		81,2	81,0	
(17,2)	17		82,1	(82)	
(18,1)			84,2	84,1	~84
19,8	19,8		85,1	?	
25,6	25,6	25	89,8		
30,6	(30,6)		—	~92	
52,1	52,0	~51	95,2		
58,5	58,5		99,2	99	95—99
59,0			106,5	106,5	
62,0			135,8		(136)
63,3	(63)		145,6		145
(66,0)	(66)		153,8		
			163,3		163
68,5	(68)		169,2		
(73,2)			177,1		180
(76,0)					
					218
					~250
					~310

β-спектрометрическими данными дало возможность указать на существование некоторых низкоэнергетических γ-переходов в ядре Pa^{231}.

В табл. 2 приведены значения энергий γ-переходов в ядре Pa^{231}, определенные при помощи указанных двух методов и сцинтилляционного γ-спектрометра.

В данном исследовании был также использован метод γ—γ-совпадений. Измерения производились при помощи двух сцинтилляционных γ-спектрометров с кристаллом NaJ(Tl), включенных на совпадения ($2\tau \approx 5 \cdot 10^{-6}$ сек).

Измерения показали, что наиболее интенсивные γ-лучи с энергиями 25,6 и 84,1 keV не находятся в каскаде. Однако γ-кванты с энергией 26 keV совпадают во времени с γ-лучами 58, 95, 145, 163 и 218 keV. Опыты также дают основание считать, что γ-кванты 250 keV не совпадают с наиболее интенсивным γ-излучением (26 и 84 keV).

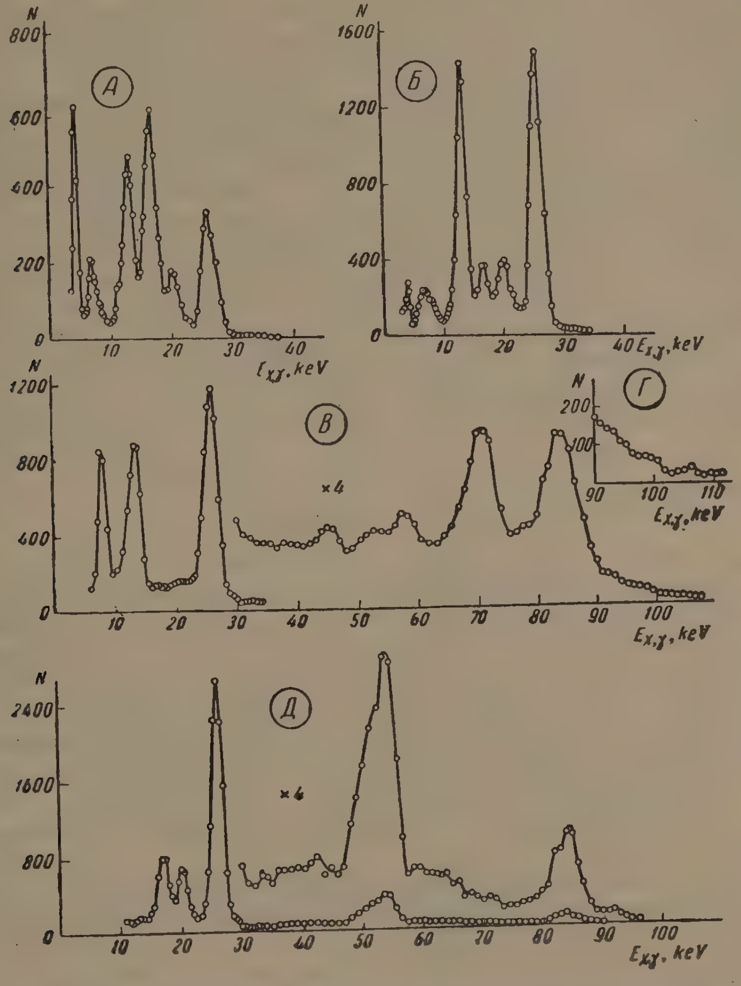


Рис. 2. Спектр рентгеновского и мягкого γ-излучения Pa^{231}: *А — Г* — счетчик, наполненный смесью $Kr + CH_4$ (760 мм рт. ст.); *Д* — $Xe+CH_4$ (380 мм рт. ст.). Поглотители: *А* — 1 мм Al; *Б* — 2 мм Al; *В* — 0,2 мм Cu; *Г* — 1 мм Cu; *Д* — 2 мм Al

Из сравнения гистограммы спектра совпадений с полным γ-спектром можно сделать заключение о существовании γ-лучей 170—180 keV. По-видимому, эти γ-кванты не совпадают с указанными интенсивными γ-лучами.

Эти опытные данные будут использованы нами при построении схемы уровней ядра Pa^{231}.

4. Определение мультипольностей некоторых γ-переходов

Используя экспериментальные данные, полученные при помощи β- и γ-спектрометрических измерений, были определены относительные и абсолютные коэффициенты конверсии для некоторых переходов ядра Pa^{231}. Метод определения абсолютных коэффициентов конверсии изложен нами в работе [7]. Из сравнения экспериментальных и теоретических

Таблица 3

Абсолютные и относительные коэффициенты конверсии для γ-лучей Pa^{231}

E_γ, keV	Оболочка конверсии	Экспериментальные значения η			Теоретические значения η									Мультипольность
					E1			E2			M1			
		η_0	η_1	η_2	η_0	η_1	η_2	η_0	η_1	η_2	η_0	η_1	η_2	
25,6	L_I				0,606	0,541		96,5	0,030		168	9,1		E 1
	L_{II}				1,12		0,732	3230		0,965	18,5		16,8	
	L_{III}	$1,42^{+0,1}_{-0,15}$			1,53			3350			1,1			
58,5	L_I				0,14	1,138		2,3	0,033		15,5	8,8		E 2
	L_{II}	70^{+6}_{-10}		1,2	0,12		0,949	70		1,209	1,7		18,5	
	L_{III}	53^{+5}_{-8}			0,13			58			0,09			
59,0	L_I				0,14	1,138		2,3	0,033		15,5	8,8		E 2
	L_{II}	70^{+5}_{-10}		1,2	0,12		0,946	70		1,209	1,7		18,5	
	L_{III}	55^{+5}_{-8}			0,13			58			0,09			
81,2*	L_I	1,6 ± 0,4	1,4		0,07	1,505		0,55	0,046		5,5	8,45		E 1
	L_{II}	1,2 ± 0,3		1,25	0,046		1,048	12,0		1,2	0,65			
	L_{III}	1,0 ± 0,5			0,044			10,0			0,036			
84,2	L_I	1,77 ± 0,25	1,6		0,065	1,569		0,49	0,049		4,9	8,45		E 1
	L_{II}	0,76 ± 0,25		13,3	0,042		1,038	10,0		1,053	0,58		19,3	
	L_{III}	0,036 ± 0,01			0,040			9,5			0,030			

---

* Полученное в этом случае значение $\eta_{0L_{III}} = 1,0$, по-видимому, дает основание считать, что интенсивность L_{III}-81 обусловлена главным образом интенсивностью совпадающей с ней конверсионной линии K-177.

[8] значений коэффициентов конверсии были установлены мультипольности некоторых γ-переходов.

В табл. 3 приведены экспериментальные значения абсолютных (η_0) и относительных $\left(\eta_1 = \frac{L_I}{L_{II}}, \quad \eta_2 = \frac{L_{II}}{L_{III}}\right)$ коэффициентов конверсии переходов энергии 25,6; 58,5; 59,0; 81,2 и 84,2 keV. Теоретические значения указанных коэффициентов даны в правой части табл. 3; в последней графе указаны мультипольности γ-переходов.

Обращает на себя внимание факт аномально высоких значений абсолютных коэффициентов конверсии для $E_\gamma = 81{,}2$ и 84,2 keV. Экспериментальные величины абсолютных коэффициентов конверсии на L_I- и L_{II}-подоболочках атома примерно на порядок величины превышают соответствующие теоретические значения. Эти аномалии не могут быть объяснены только примесью магнитного квадрупольного излучения, хотя некоторая доля излучения класса $M2$ может иметь место в рассматриваемых случаях.

В литературе [9] имеется указание, что для γ-лучей энергии ~ 85 keV (мультипольность $E1$), излучаемых ядром Pa^{231}, были получены следующие аномально высокие значения коэффициентов конверсии: 1,32 (L_{I}), 0,84 (L_{II}) и 0,047 (L_{III}).

Точность этих величин нам не известна; тем не менее они близки к значениям коэффициентов, приведенных в таблице для $E_\gamma = 84{,}2$ keV.

Вартапетьян [10, 11], а также Нильсон и Расмуссен [9] указывают в своих статьях на возможное объяснение аномально высоких коэффициентов конверсии для класса мультипольности $E1$ и $M1$. Однако следует учитывать то обстоятельство, что не исключен некоторый произвол в экспериментальном определении значений абсолютных коэффициентов конверсии для γ-лучей энергий 81,2 и 84,2 keV. В сложной схеме уровней ядра Pa^{231}, по-видимому, могут существовать γ-переходы с энергиями, незначительно отличающимися от указанных выше значений.

При недостаточной разрешающей способности использованной при исследованиях аппаратуры это может привести к ошибочным заключениям. Естественно, что учет особенностей структуры ядра может внести коррекцию в теоретические значения коэффициентов конверсии, вычисленные Сливом и Роузом.

5. Схема уровней ядра Pa^{231}

Обнаруженные четыре парциальных β-спектра ($5 \lessapprox \lg ft \leqslant 5{,}8$) и опыты по кулоновскому возбуждению ядра Pa^{231} [12], значение спина основного состояния которого $I_0 = 3/2$ [13], однозначно указывают на существование в этом ядре уровней с энергиями 58,5; 84,2; ~ 169; ~ 248 и ~ 300 keV. Однако анализ всех экспериментальных фактов дает основание считать, что реальная схема уровней ядра Pa^{231} не может быть ограничена указанным числом уровней. Многочисленные γ-переходы (более 30), обнаруженные в указанном ядре в данном и неопубликованных зарубежных исследованиях [12] (см. также [4,5]), подтверждают сделанное заключение.

На рис. 3,*а* изображена возможная схема энергетических уровней ядра Pa^{231}, построенная по экспериментальным данным. Естественно, что квантовые характеристики большинства уровней ядра Pa^{231} не могут быть установлены однозначно на основании полученных экспериментальных данных. Поэтому они либо совсем не приводятся, либо указываются в скобках. С левой стороны схемы даны условные номера уровней. На этом же рисунке (*б*) представлена схема уровней Pa^{231}, предсказанная С. Нильсоном* на основании теоретических исследований, изложенных в работах [14. 15], и, по-видимому, некоторых других данных. Здесь приведены I и K и предположительные значения энергий для каждого уровня.

Небезынтересно отметить, что экспериментальные схемы энергетических уровней ядер Pa^{231} и Pa^{233} ($I_0 = 3/2$) почти подобны друг другу.

Уровни *2*, *3* и *4* (рис. 3,*а*) принадлежат к основной вращательной полосе ядра Pa^{231} и связаны с коллективным движением нуклонов в ядре. Однако два из них (*2* и *4*) не являются точно установленными, и дальнейшее подтверждение их существования крайне желательно.

Если предположить, что энергетические и квантовые характеристики этих уровней соответствуют действительности, то, воспользовавшись известной формулой Бора и Моттельсона [16] для энергии уровня ядра с $K = 1/2$*

---

* Частное сообщение Б. Моттельсона.

$$E_I = E_0 + \frac{\hbar^2}{2J}\left[I(I+1) + a(-1)^{I+1/2}(I + 1/2)\right],$$

можно определить постоянные E_0, $\frac{\hbar^2}{2J}$ и a.

Мы получили следующие значения:

$$E_0 = -1{,}06 \text{ keV}, \quad \hbar^2/2J = 5{,}79 \text{ keV} \text{ и } a = -1{,}36.$$

Некоторые остальные уровни, приведенные на этой схеме, по-видимому, обусловлены одночастичными возбуждениями и членами соответствующих ротационных полос. Так, например, уровень 5 ($E_{\text{ур}} = 84{,}2$ keV, $I = 5/2^+$, $K = 5/2$) является уровнем одночастичного возбуждения, а уровень 6 ($E_{\text{ур}} = 101{,}4$ keV, $I = 7/2^+$, $K = 5/2$), по-видимому, членом его ротационной полосы. Если эти два уровня являются первым и вторым членами ротационной серии, то значение момента инерции ядра существенно возрастает ($\sim$ в 2,5 раза) по сравнению с основным состоянием.

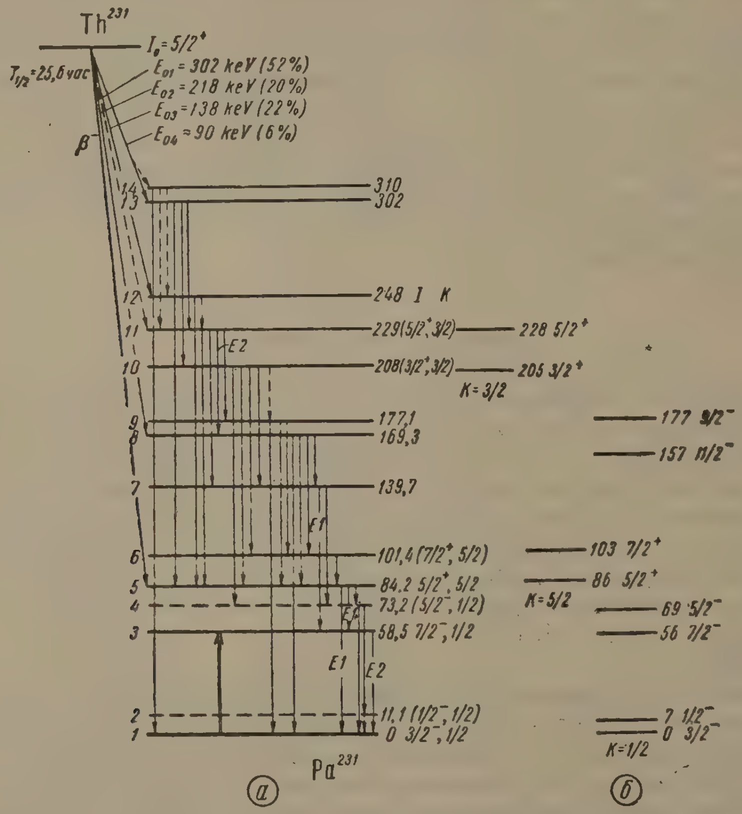

Th²³¹
I₀=5/2⁺
T₁/₂=25,6 час
E₀₁=302 keV (52%)
E₀₂=218 keV (20%)
E₀₃=138 keV (22%)
E₀₄≈90 keV (6%)
β⁻
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
310
302
248 I K
229(5/2⁺, 3/2)
228 5/2⁺
E2
208(3/2⁺, 3/2)
205 3/2⁺
K=3/2
177,1
169,3
177 9/2⁻
157 11/2⁻
139,7
E1
101,4 (7/2⁺, 5/2)
103 7/2⁺
84.2 5/2⁺, 5/2
86 5/2⁺
K=5/2
73,2 (5/2⁻, 1/2)
69 5/2⁻
E1
58,5 7/2⁻, 1/2
56 7/2⁻
E1
E2
11,1 (1/2⁻, 1/2)
0 3/2⁻, 1/2
7 1/2⁻
0 3/2⁻
K=1/2
Pa²³¹
ⓐ
ⓑ

Рис. 3. *а* — Схема распада Th²³¹. *б* — Схема уровней Pa²³¹ (по С. Нильсону)

Естественно, что предложенная схема не претендует на законченность. Однако качественно она до некоторой степени напоминает предсказанную схему С. Нильсона и отличается от схем, указанных в работах [4, 5].

В заключение приносим благодарность П. Э. Немировскому за обсуждение результатов работы.

---

* Мы пренебрегаем членами второго порядка.

Цитированная литература

1. Knight G. B., MacKlin R. L., Phys. Rev., 75, 34 (1949).
2. Stoker P. H. Ong Ping Hok, Sizoo G. J., Physica, 17, 164 (1951).
3. Juffey A. H., Lerner Warshaw, Phys. Rev., 82, 498 (1951).
4. Freedmann M. S., Jaffey A. H., Wagner F., May J., Phys. Rev., 89, 302 (1953).
5. Mize J. P., Starner J. W., Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. 11 1, 171 (1956).
6. Strominger D., Rasmussen J. O., Phys. Rev., 100, 844 (1955).
7. Баранов С. А., Родионов Ю. Ф., Шишкин Г. В., Чистяков Л. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 34, 1367 (1958).
8. Слив Л. А., Банд И. М., Таблицы коэффициентов внутренней конверсии γ-излучения, ч. II, *L*-оболочка.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1958.
9. Nilsson S. G., Rasmussen J. O., Nucl. Phys., 5, 617 (1958).
10. Vartapetian H., Диссертация.— Univ. of Paris, 1957.
11. Vartapetian H., Compt. Rend., 224, 65 (1957).
12. Strominger D., Hollander J. M., Seaborg G. T., Rev. Mod. Phys., 30, 2 (1958).
13. Schüler H., Callnow H., Naturwissenschaften, 22, 511 (1934); см. также Mack J. B., Rev. Mod. Phys., 22, 64 (1950).
14. Моттельсон Б., Нильсон С., Пробл. совр. физ., 1, 186 (1956).
15. Nilsson S., Kgl. danske vid. selskab. Mat.-fys. medd., 29, 16 (1955).
16. Bohr A., Mottelson B. R., Beta-and Gamma-Ray Spectroscopy.— Ed K. Siegbahn, Amsterdam, 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

К. Я. ГРОМОВ, Б. С. ДЖЕЛЕПОВ, А. Г. ДМИТРИЕВ, В. А. МОРОЗОВ
и К. И. ЯКОВЛЕВ

КОНВЕРСИОННЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ И γ-ЛУЧИ Tu^{165}

Спектр конверсионных электронов Tu^{165} изучался при помощи магнитного спектрометра типа «кэтрон» [1]. Относительная полуширина линий составляла 0,4%. Светосила прибора — 0,4%. Спектр γ-лучей изучался при помощи сцинтилляционного γ-спектрометра. Полуширина γ-линии 661 keV Cs^{137} составляла 12%.

При измерениях использовался препарат тулия (фракция тулия), полученный при хроматографическом разделении продуктов реакции глубокого отщепления на тантале. Тантал облучался протонами с энергией 660 MeV на синхроциклотроне Объединенного института ядерных исследований в Дубне. Длительность облучения 4 часа. Хроматографическое разделение элементов группы редких земель заканчивалось через 15—20 час после окончания облучения. В этих условиях во фракции тулия содержатся следующие изотопы: Tu^{166} (7,7 часа), Tu^{165}(29 часов) и Tu^{167} (9,6 дня). Tu^{165} изучался в ряде работ [2—8]. Было установлено, что Tu^{165} с периодом полураспада 29 час путем K-захвата превращается в Er^{165}, который также K-захватом с периодом полураспада 10 час превращается в стабильный Ho^{165}.

При распаде Er^{165} γ-лучи не возникают [7, 9, 10]. Все γ-лучи, обнаруженные при изучении равновесной смеси $Tu^{165} + Er^{165}$, должны быть поэтому приписаны распаду Tu^{165}. Ядерное излучение, возникающее при распаде Tu^{165}, изучено достаточно хорошо только в области приблизительно до 350 keV. Целью настоящей работы было исследование спектра излучения Tu^{165} в области выше 350 keV.

1. Конверсионные электроны Tu^{165}

Экспериментальный спектр конверсионных электронов, изученный в области 85—1200 keV, представлен на рис. 1—3. Каждый участок спектра снимался не менее трех раз с интервалом между сериями измерений около 25—35 часов. Таким образом, мы имели возможность по периоду полураспада уверенно отделить конверсионные линии Tu^{165} от линий других изотопов. Изучению спектра конверсионных электронов Tu^{165} мешали линии Tu^{167} (9,6 дня) (208 и 530 keV). В связи с этим не выделена L-линия γ-перехода 219 keV и не определены относительные интенсивности конверсионных линий на участках 470—480 и 515—525 keV.

Интенсивности линий определялись относительно интенсивности самой сильной линии спектра K-243, принятой за 100. Результаты измерений представлены в таблице. Удалось обнаружить большое количество новых линий с интенсивностью менее 2% от интенсивности линии K-243.

Полученные данные позволяют идентифицировать несколько новых γ-переходов: 279,0; 312,1; 366,0; (378,4); 389,4; 457,2; 460,4; 471,6; 488,2; (543,5); 5660; 807,1; 1133; 1179; 1187 keV (в скобках— переходы, идентификация которых вызывает сомнение).

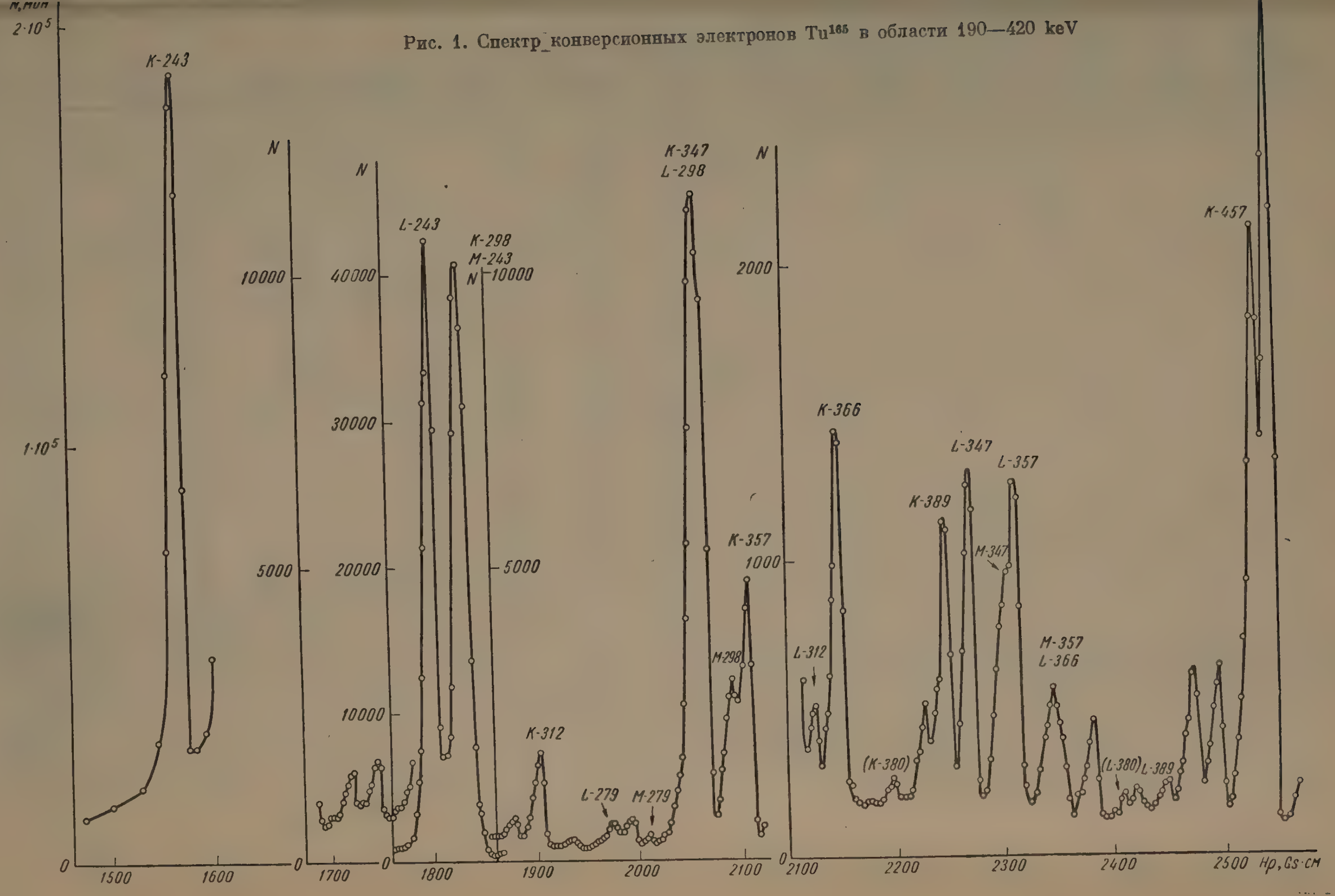


Рис. 1. Спектр конверсионных электронов Tu^{165} в области 190—420 keV

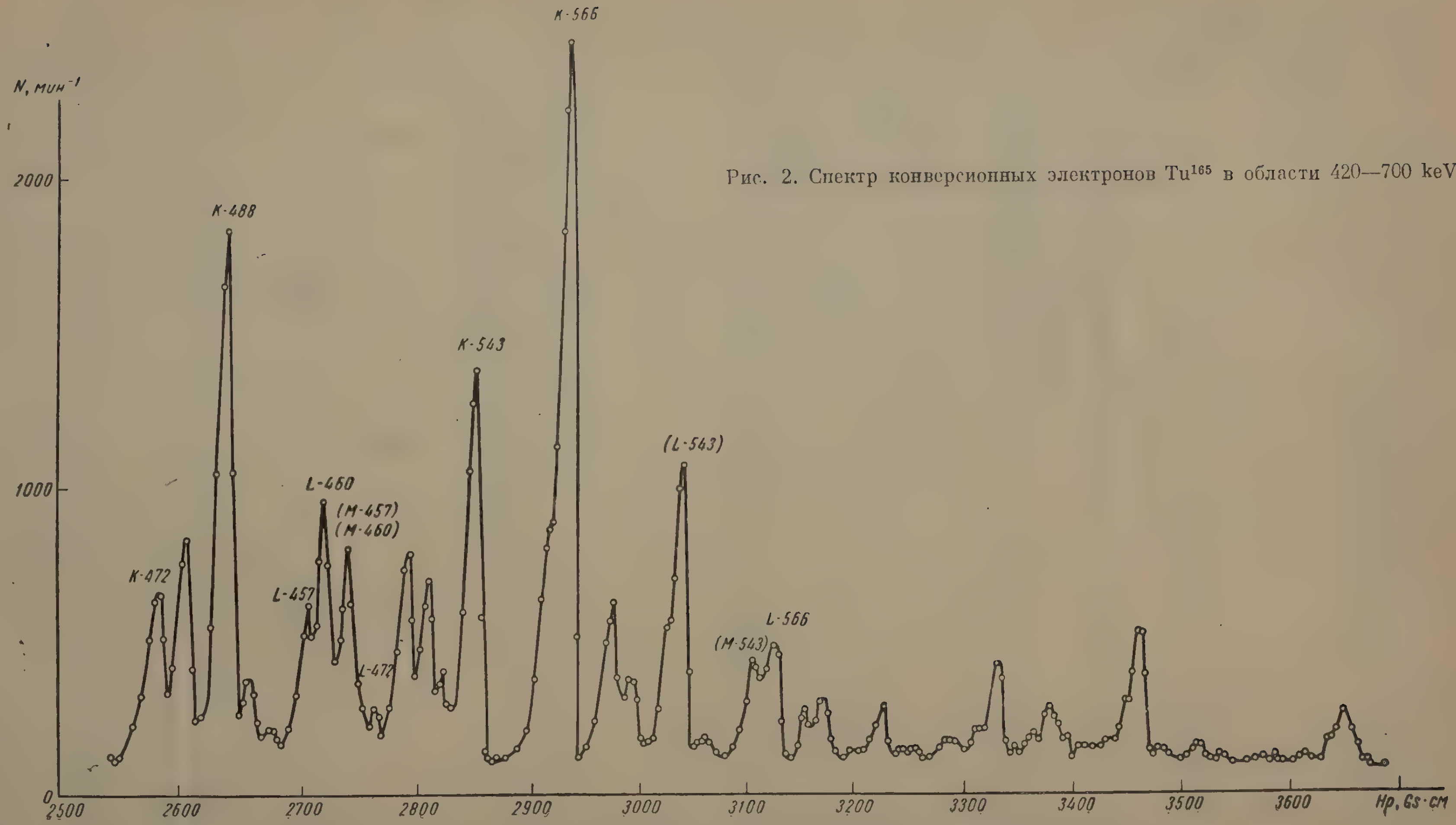


Рис. 2. Спектр конверсионных электронов Tu^{165} в области 420—700 keV

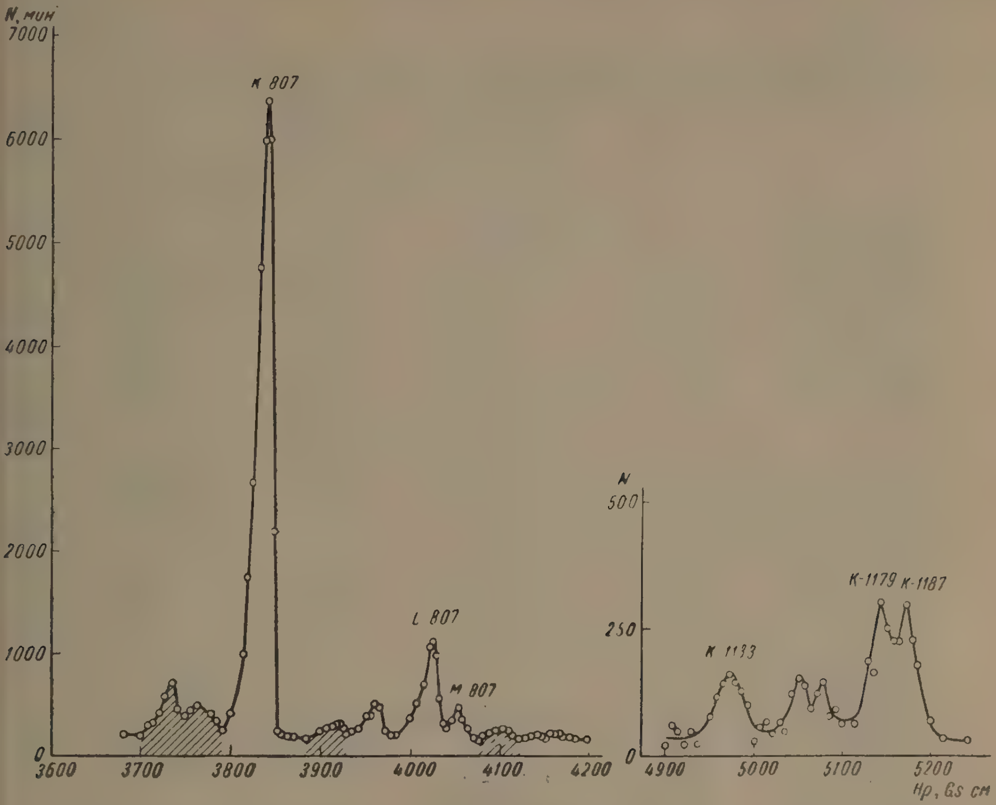


Рис. 3. Спектр конверсионных электронов Tu^{165} в области 700—1200 keV. Заштрихованы участки, которым соответствует другой период полураспада

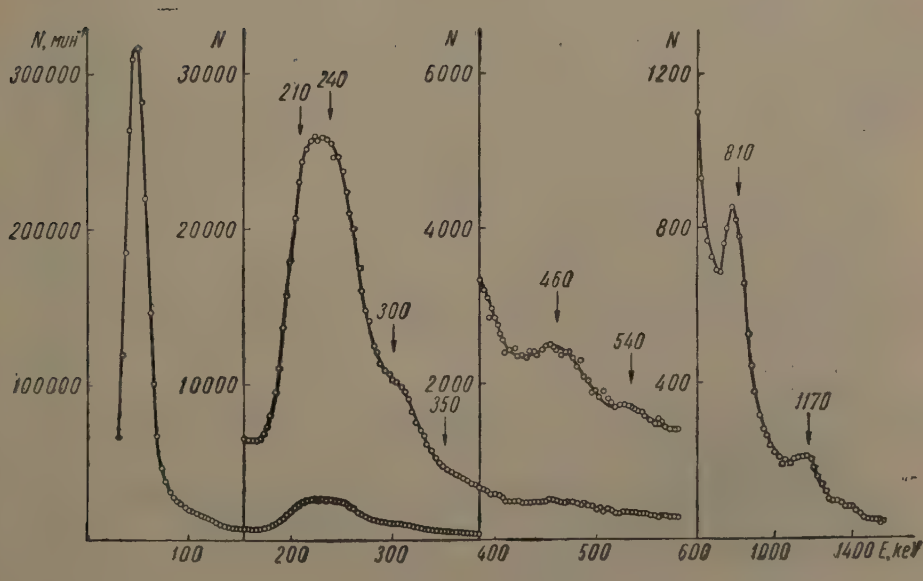


Рис. 4. γ-Спектр Tu^{165}

Таблица 1

Результаты изучения спектра конверсионных электронов Tu^{165}

E_e, keV	H_ρ, Gs·см	Относительная интенсивность	Идентификация	E_γ, keV
103,0 ± 0,4	1136	5,9 ± 0,5	*L*-113	112,8 ± 0,4
107,9 ± 0,5	1165	0,7 ± 0,2		
111,1 ± 0,4	1183	1,8 ± 0,3	*M*-113	
162,0 ± 0,4	1461	15,7 ± 1,0	*K*-219	219,5 ± 0,4
185,2 ± 0,4	1577	100	*K*-243	242,8 ± 0,4
216,6 ± 0,4	1728	0,8 ± 0,2		
218,3 ± 0,4	1736			
221,5 ± 0,4	1751	0,7 ± 0,1	*K*-279	279,0 ± 0,4
233,2 ± 0,4	1805	19,6 ± 1,0	*L*-243	
239,2 ± 0,4	1832	22,8 ± 1,0	*K*-298 *M*-243	
249,5 ± 0,6	1878	0,4 ± 0,1	*K*-307	307,0
254,6 ± 0,5	1902	1,0 ± 0,2	*K*-312	312,1 ± 0,5
261,7 ± 0,5	1931	0,1 ± 0,02		
270,0 ± 0,5	1970	0,4 ± 0,04	*L*-279	
273,2 ± 0,5	1985			
277,2 ± 0,5	2002	0,06 ± 0,01	*M*-279	
288,7 ± 0,5	2052,2	7,9 ± 0,4	*L*-298; *K*-347	
295,4 ± 0,5	2081,2	3,4 ± 0,4	*M*-298 *K*-357	356,9 ± 0,5
299,4 ± 0,5	2098,4			
302,8 ± 0,5	2113	0,09 ± 0,02	*L*-312	
308,5 ± 0,5	2137	0,6 ± 0,1	*K*-366	366,0 ± 0,5
314,8 ± 0,5	2164			
320,9 ± 1,0	2187	0,04 ± 0,02	(*K*-380)	(378,4)
327,1 ± 1,0	2216	0,1 ± 0,03		
331,9 ± 0,5	2236	0,43 ± 0,05	*K*-389	389,4 ± 0,5
337,6 ± 0,5	2260	0,49 ± 0,05	*L*-347	
344,4 ± 0,6	2288	0,69 ± 0,07	*M*-347	
347,3 ± 0,5	2301		*L*-357	
354,8 ± 0,5	2332	0,24 ± 0,03	*M*-357	
355,8 ± 0,5	2336		*L*-366	
364,2 ± 0,5	2370	0,15 ± 0,06		
370,5 ± 0,5	2396	0,03 ± 0,01	*L*-380	
373,7 ± 0,6	2409	0,04 ± 0,01		
380,0 ± 0,8	2435	0,04 ± 0,01	*L*-389	
386,1 ± 0,5	2460	0,22 ± 0,04		
391,6 ± 0,6	2482	0,24 ± 0,03		
399,7 ± 0,5	2514	1,7 ± 0,1	*K*-457	457,2 ± 0,5
402,9 ± 0,6	2528		*K*-460	460,4 ± 0,6
414,1 ± 1,0	2573	0,27 ± 0,05	*K*-472	471,6 ± 1,0
421,0 ± 0,7	2600	0,28 ± 0,05		
430,7 ± 0,5	2639	0,60 ± 0,05	*K*-488	488,2 ± 0,5
434,7 ± 0,5	2655	0,12 ± 0,03		
439,7 ± 0,4	2675	0,04 ± 0,01		
448,1 ± 0,7	2707	0,40 ± 0,08	*L*-457	
452,4 ± 1,0	2725		*L*-460	
457,6 ± 1,5	2745	0,30 ± 0,05	*M*-457 *M*-460	
462,6 ± 0,6	2765	0,04 ± 0,02	*L*-472	
471,3 ± 0,7	2799	*		
474,7 ± 0,5	2812			
478,3 ± 0,5	2826			
486,0 ± 0,5	2868	0,51 ± 0,06	(*K*-543)	(543,5)
491,8 ± 0,5	2879	0,09 ± 0,03		
~ 495				
503,2 ± 0,7	2923	1,0 ± 0,1	*K*-566	566,0 ± 0,8
508,5 ± 0,8	2943			
518,1 ± 0,7	2980	*		
522,6 ± 0,8	2998			
530,4 ± 0,5	3028	0,42 ± 0,04	*L*-543	
533,8 ± 0,5	3040			
539,8 ± 0,9	3063	0,04 ± 0,01		
551,1 ± 0,9	3106	0,30 ± 0,03	*M*-543	
555,7 ± 0,5	3124		*L*-566	

Таблица 1 (продолжение)

E_e, keV	H_ρ, Gs·см	Относительная интенсивность	Идентификация	E_γ, keV
563,9 ± 0,9	3155	0,11 ± 0,01		
566,7 ± 0,5	3165			
572,7 ± 0,9	3188	0,05 ± 0,02		
581,5 ± 0,8	3221,8	0,08 ± 0,02		
588,2 ± 1,0	3247	0,05 ± 0,2		
598,7 ± 1,0	3286	0,02 ± 0,01		
604,0 ± 0,8	3306	0,12 ± 0,02		
608,7 ± 0,8	3327			
619,0 ± 1,5	3362	0,08 ± 0,02		
620,4 + 1,5	3367			
625,8 ± 1,0	3388			
657,3 ± 0,7	3505	0,02 ± 0,005		
690,1 ± 1,0	3626	0,07 ± 0,02		
692,7 ± 1,0	3636			
749,6 ± 0,6	3845	1,7 ± 0,1	*K*-807	807,1 ± 0,6
780,8 ± 0,9	3958	0,12 ± 0,01	*K*-838	838,3 ± 1,0
798,4 ± 0,7	4022	0,27 ± 0,03	*L*-807	
805,2 ± 0,7	4047	0,075 ± 0,008	*M*-807	
1075,4 ± 1,5	5011	0,03 ± 0,005	*K*-1133	1132,9 ± 1,5
~ 1089	~ 5060	~ 0,01		
~ 1097	~ 5087	~ 0,01		
1121±1,5	5173	0,05 ± 0,005	*K*-1179	1179 ± 1,5
1129±1,5	5201	0,05 ± 0,005	*K*-1187	1187 ± 1,5

---

* Определение интенсивности линий на этих участках затрудняется линиями *K* и *L* γ-перехода 530 keV Tu^{167}.

2. γ-лучи Tu^{165}

В связи с тем, что разрешающая способность сцинтилляционного γ-спектрометра невысока, в спектре γ-лучей Tu^{165} отчетливо выделяются только наиболее интенсивные линии. Спектр изображен на рис. 4. Результаты изучения γ-спектра Tu^{165} даны ниже. Сложность γ-спектра приводит к сравнительно высокой погрешности в определении относительных интенсивностей γ-лучей. Многие из γ-линий являются сложными.

Полученные экспериментальные данные показывают, что схема распада Tu^{165} значительно сложнее предложенной в работах [11, 12]: имеется большое количество не входящих в эту схему γ-переходов, многие из которых обладают сравнительно большой интенсивностью.

Таблица 2

E_γ, keV	Относительная интенсивность
(219 ÷ 240)	1,0
296	1,0±0,3
350	0,32±0,10
450	0,23±0,07
540	0,21±0,06
810	0,37±0,10
1170	0,19±0,06

Цитированная литература

1. Зарубин П. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., 18, 563 (1954).
2. Handley T. H., Olson E. L., Phys. Rev., 96, 1003 (1954).
3. Mitchel M. C., Templeton D. H., Phys. Rev., 93, 1422 (1954).
4. Nervik W. E., Seaborg G. T., Phys. Rev., 97, 1092 (1955).
5. Mihelich J. W., Harmatz B., Handley T. H., Phys. Rev., 108, 989 (1957).
6. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 918 (1957).
7. Городинский Г. М., Мурин А. Н., Покровский В. Н., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1004 (1957).
8. Джелепов Б. С., Сергиенко В. А., Материалы II Совещания по нейтронодефицитным изотопам редких земель. — Изд. ОИЯИ, Дубна, 1959.
9. Butement F. D., Proc. Phys. Soc. London, A 64, 775 (1950).
10. Григорьев О. И., Кузнецов Б. С., Шиманская Н. С., Ютландов И. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 850 (1958).
11. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Схемы распада радиоактивных ядер.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1958.
12. Mottelson B. R., Nilsson S. G., Mat. phys. Skr. Dansk. Vid. Selsk., 1, 8 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. А. АБДУРАЗАКОВ, К. Я. ГРОМОВ, Б. С. ДЖЕЛЕПОВ, Ю. В. НОРСЕЕВ,
Г. Я. УМАРОВ и В. Г. ЧУМИН

О 75-МИНУТНОЙ АКТИВНОСТИ Yb

При помощи магнитного β-спектрометра с однородным магнитным полем изучались спектры электронов и позитронов, возникающих при распаде 75-минутного изотопа иттербия [1, 2]. Полуширина *K*-линии Cs^{137} составляла 0,8%. Регистрация электронов производилась при помощи счетчика электронов типа МСТ-17. Окно счетчика пропускало электроны с энергиями более 60 keV.

Препарат Yb получался в реакции глубокого отщепления на тантале. Время облучения составляло от 15 мин до 2 час. Химические операции по выделению фракции иттербия обычно заканчивались приблизительно через 2 часа после конца облучения. На изготовление источника и установку его в спектрометр уходило 15—20 мин. Таким образом, измерения начинались через 2—2,5 часа после окончания облучения.

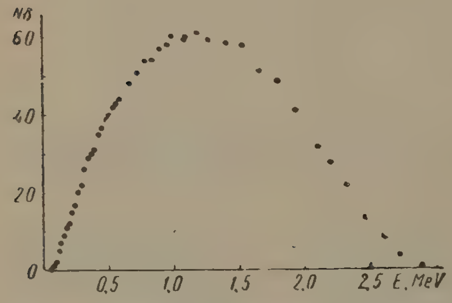


Рис. 1. Позитронный спектр 75-минутной активности Yb

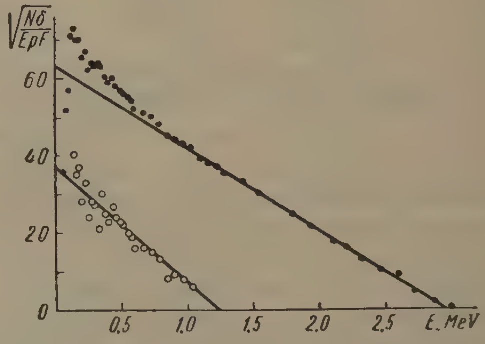


Рис. 2. График Ферми для позитронного спектра

Изучение позитронного спектра (рис. 1, 2) показало, что на всех его участках интенсивность спадает с периодом полураспада 75 ±2 мин. Одна из кривых распада представлена на рис. 3. Анализ позитронного спектра методом Ферми (рис. 2) показывает, что на участке от 1300 до 2940 keV отклонений формы спектра от формы, характерной для разрешенных β-переходов, не наблюдается. Граничная энергия β-спектра равна 2940 ±20 keV. Это значение хорошо совпадает с результатом работы [2]. В области энергий меньше 1300 keV наблюдается отклонение формы спектра от фермиевской.

Если предположить, что эти отклонения связаны с наличием второй компоненты в β-спектре, то ее граничная энергия оказывается равной 1300 ±100 keV, а интенсивность — около 4% от интенсивности жесткой компоненты β-спектра (см. рис. 1 и 2).

В спектре конверсионных электронов обнаружены *L*- и *M*-линии перехода 91,5 keV и *K*- и *L*-линии перехода 211 keV.

Данные о конверсионных линиях представлены в табл. 1.

Массовое число изотопа Yb с периодом полураспада 75 мин, по-видимому, нельзя считать установленным. Нервик и Сиборг [1] предполагали его равным 167 на том основании, что они наблюдали во фракции иттербия накопление Tu^{167}. Позднее Арон и др. [3] установили существование цепочки $\mathrm{Lu}^{167} \xrightarrow{55\text{ мин}} \mathrm{Yb}^{167} \xrightarrow{18\text{ мин}} \mathrm{Tu}^{167} \xrightarrow{9{,}6\text{ дн.}} \mathrm{Er}^{167}$.

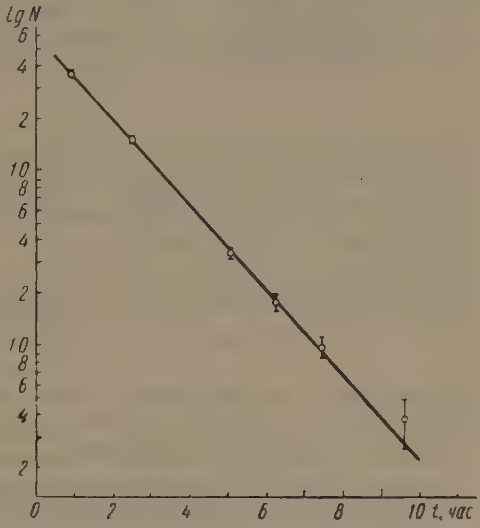


Рис. 3. Кривая распада позитронного спектра

Поэтому Джелепов и Пекер [4] предполагают у Yb^{167} наличие 75-минутного изомера.

Калямин и др. [2], сопоставляя энергию позитронов с полуэмпирическими значениями разности масс по Леви, предположили, что 75-минутная активность обязана Yb^{161}.

Для установления массового числа мы пытались обнаружить линии конверсионных электронов возможных дочерних изотопов 75-минутной иттербиевой активности. С этой целью обычно выбиралась наиболее интенсивная и удобная для наблюдения конверсионная линия предполагаемого дочернего изотопа. Такими линиями были выбраны: *L*-208,3 Tu^{167} [5, 6]; *K*-243,3 Tu^{165} [5—7]; *L*-104 Tu^{163} и *L*-211 Er^{161} [8].

Линия *L*-104 Tu^{163} наблюдалась в наших предварительных опытах по изучению фракции тулия. Интенсивность этой линии спадала с периодом полураспада 2 часа 15 мин. Этот период Михеличем и др. [9] был приписан Tu^{163}. Значение энергии перехода указано по данным Абдуразакова и др. [10].

Таблица 1

Данные о конверсионных электронах 75-минутного Yb

H_ρ, Gs см	Энергия электронов, keV	Относительные* интенсивности, %	Идентификация
1003±5	81,9±0,7	14±3	*L*-91,5
1050±5	89,2±0,7	5±1	*M*-91,5
1420±10	154±2	—	*K*-211
1655±5	201,2±2	0,1	*L*-211

* Интенсивность позитронного спектра принята за 100.

Так как при проведении этих опытов конверсионные линии Tu^{167}, образующегося при распаде 18-минутного Yb^{167}, являются ненужным фоном, опыты проводились с препаратом Yb, из которого выделен Tu через 1 час 30 мин после выделения иттербиевой фракции.

Ни одна из перечисленных линий не была обнаружена. Для всех линий получены значения верхних пределов интенсивности по отношению к интенсивности β-спектра 75-минутного иттербия. Используя эти данные, можно вычислить верхний предел интенсивности соответствующих конверсионных электронов в процентах на распад предполагаемого дочернего изотопа. Результаты таких расчетов приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, несмотря на то, что для наблюдений были выбраны наиболее интенсивные линии предполагаемых дочерних изотопов, верхние пределы интенсивности этих линий оказываются очень малыми. В двух случаях эти пределы можно сравнить с известными по литературным данным интенсивностями и, таким образом, полностью исключить возможность приписания 75-минутному иттербию массовых чисел 167 и 165. Предварительные данные об интенсивности переходов *L*-104 Tu^{163}

Таблица 2

Оценка верхних пределов интенсивностей линий предполагаемого дочернего изотопа

Предполагаемая цепочка	Линия, выбранная для оценок	Верхний предел интенсивности в процентах на распад	
		по нашим данным	по литературным данным
Yb $\xrightarrow{75\ \text{мин}}$ Tu^{167} $\xrightarrow{9{,}6\ \text{дн.}}$ Er^{167} (стаб)	L-208 Tu^{167}	2	29
Yb $\xrightarrow{75\ \text{мин}}$ Tu^{165} $\xrightarrow{29\ \text{час}}$ Er^{165} $\xrightarrow{10\ \text{час}}$ Ho^{165} (стаб)	K-243 Tu^{165}	0,2	Вероятно >2
Yb $\xrightarrow{75\ \text{мин}}$ Tu^{163} $\xrightarrow{2\ \text{час}\ 15\ \text{мин}}$ Er^{163} $\xrightarrow{75\ \text{мин}}$ $\rightarrow$ Ho^{163} $\rightarrow$ Dy^{163}	L-104 Tu^{163}	0,1	—
Yb $\xrightarrow{75\ \text{мин}}$ Tu^{161} $\xrightarrow{45\ \text{мин}}$ Er^{161} $\xrightarrow{3{,}5\ \text{час}}$ $\rightarrow$ Ho^{161} $\xrightarrow{2{,}5\ \text{час}}$ Dy^{161} (стаб)	L-211 Er^{161}	0,1	—

и L-211 Er^{161}, по-видимому, позволяют исключить и массовые числа 163 и 161.

Таким образом, из всех возможных массовых чисел, какие можно приписать 75-минутной активности иттербия, остаются только 164 или 162.

Предположение, что это изотоп с четной массой, подтверждается также тем, что отношение энергий двух обнаруженных γ-переходов хорошо совпадает с теоретическим отношением для переходов между первыми уровнями (4^+; 2^+; 0^+) ротационной полосы основного состояния — 2,33 (экспериментальное значение 2,3).

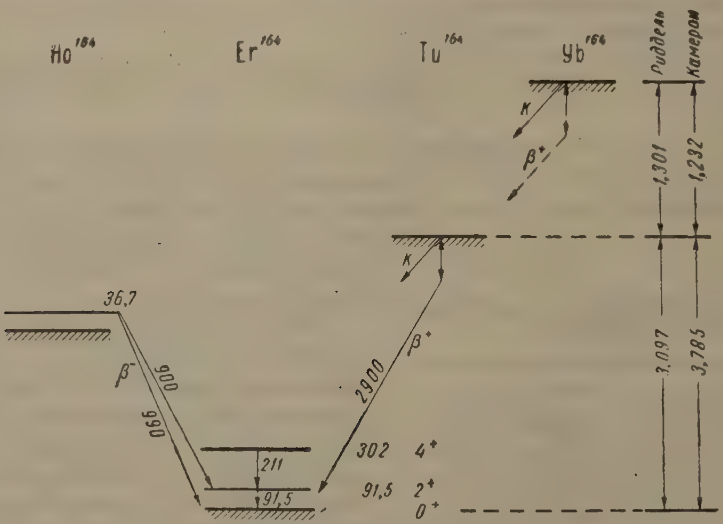


Рис. 4. Предполагаемая схема распада Yb^{164}

Энергия перехода 91,5$\pm$0,7 keV в пределах допустимых ошибок хорошо совпадает с энергией перехода, обнаруженной в Er^{164} при β^--распаде Ho^{164} [5]. В связи с этим наиболее вероятно, что изотоп иттербия с периодом полураспада 75 мин имеет массу 164. Возможная схема распада изображена на рис. 4. На схеме указаны эмпирические значения разности масс по Ридделю [11] и Камерону [12].

Для проверки сделанных выше выводов спектр конверсионных электронов иттербиевой фракции был изучен при помощи β-спектрографа с постоянным магнитным полем и фоторегистрацией. Была поставлена задача определить Z ядра, в котором происходит переход 91,5 keV, возбуждающийся при распаде 75-минутной активности иттербия, и уточнить энергию перехода. В соответствии с поставленной задачей магнитное поле было установлено таким, чтобы регистрировать на фотопластинку электроны с энергией от 10 до 190 keV, т. е. чтобы зарегистрировать все линии конверсионных электронов перехода 91,5 keV. Облучение танталовой мишени продолжалось 15 мин, химические операции выполнены за 2 часа, источник приготовлен за 40 мин. Экспозиция была равна 20 час. На спектрограмме обнаружены конверсионные линии, возникающие в цепочке распада

$$\mathrm{Yb}^{166}\xrightarrow{56\ \text{час}}\mathrm{Tu}^{166}\xrightarrow{7{,}7\ \text{час}}\mathrm{Er}^{166}\ [4]\text{:}\quad K\text{-}80{,}7\ \ \mathrm{Er}^{166}+K\text{-}81\ \mathrm{Tu}^{166};\ \ (L_{\mathrm{I}}+L_{\mathrm{II}})\text{-}80{,}7\ \mathrm{Er}^{166};\ \ L_{\mathrm{III}}\text{-}80{,}7\ \ \mathrm{Er}^{166}+(L_{\mathrm{I}}+L_{\mathrm{II}})\text{-}\ 81\ \ \mathrm{Tu}^{166};\ \ M\text{-}80{,}7\ \ \mathrm{Er}^{166}+M\text{-}81\ \mathrm{Tu}^{166}\ \text{и}\ K\text{-}184{,}7\ \mathrm{Er}^{166}.$$

Обнаружены также линии $L_{\mathrm{I}}+L_{\mathrm{II}}$; L_{III} и M перехода с энергией около 91,5 keV, возникающего при распаде 75-минутной активности Yb. Другие, более слабые линии, возникающие при распаде Yb^{166}, не обнаружены. Не удалось обнаружить также K-линию γ-перехода 91,5 keV. Для определения энергии конверсионных линий γ-перехода 91,5 keV в качестве калибровочных были выбраны энергии конверсионных линий $(L_{\mathrm{I}}+L_{\mathrm{II}})$-80,7 и K-184,7 Er^{166}, измеренныэ Михеличем и др. [5]. Полученные данные представлены в табл. 3.

К сожалению, так как K-линия γ-перехода 91,5 keV не обнаружена, установить Z ядра, в котором происходит переход, по разности $K-L_{\mathrm{II}}$ или $K-L_{\mathrm{III}}$ нельзя. Можно сравнить только экспериментальную разность энергий L_{II}- и L_{III}-линий, равную 0,91 keV с табличными: 0,85 (для Ho), 0,91 (для Er) и 0,96 keV (для Tu) .

Таблица 3

Экспериментальные данные о линиях конверсионных электронов γ-перехода 91,5 keV

Идентификация линий	Энергия электронов, keV	Энергия γ-перехода, keV
$(L_{\mathrm{I}}+L_{\mathrm{II}})$-91,5	82,26	(91,5±0,1)
L_{III}-91,5	83,17	(91,5±0,1)
M-91,5	89,99	

Как видно, экспериментальное значение $L_{\mathrm{III}}-L_{\mathrm{II}}$ лучше всего согласуется с табличным для Er. Мы не претендуем на точность определения энергии конверсионных линий, лучшую, чем 0,1 keV, но полагаем, что разность энергии столь близких линий, как L-линии перехода 91,5 keV, определена с точностью, позволяющей считать, что переход происходит в Er. Если это так, то можно определить энергию γ-перехода: она равна $(91{,}5\pm0{,}1)$ keV.

Фотометрирование конверсионных линий $(L_{\mathrm{I}}+L_{\mathrm{II}})$ и L_{III} γ-перехода 91,5 keV показало, что отношение их интенсивностей равно 1,08. Это отношение хорошо согласуется с теоретическим отношением для переходов типа $E2$, равным 1,05.

Полученные данные еще раз подтверждают вывод, что 75-минутной активности Yb следует приписать массу 164.

Лаборатория ядерных проблем
Объединенного института
ядерных исследований
Среднеазиатский политехнический институт

Цитированная литература

1. Nervik W., Seaborg G., Phys. Rev., 97, 1092 (1955).
2. Калямин А. В., Левенберг И. Ю., Яковлев В. А., Атомная энергия, 5, 582 (1959).
3. Арон П. М., Калямин А. В., Яковлев В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 817 (1958).
4. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Схемы распада радиоактивных ядер.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1958.

5. Mihelich J. W., Harmatz B., Handley T. H., Phys. Rev., **108**, 989 (1957).
6. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 918 (1957).
7. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Дмитриев А. Г., Морозов В. А., Яковлев К. И., см. настоящий номер журнала, стр. 272.
8. Днепровский И. С., Колесов Г. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 935 (1958).
9. Mihelich J. W., Harmatz B., Handley T. H., Bull. Amer. Phys. Soc., **3**, 358 (1958).
10. Абдуразаков А., Джелепов Б. С., Умаров Г. Я., Ютландов И. А., Материалы II Совещания по нейтронодифицитным изотопам редких земель.—Изд. ОИЯИ, Дубна, июнь 1959.
11. Riddel J., A Table of Levy's Empirical Atomic masses, p. 654.—Chulk River Ontario CRP, 1957.
12. Cameron A. G. W., A revised semi-empirical atomic mass formula., p. 690.—Chulk River Ontario CRP, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. А. БОНЧ-ОСМОЛОВСКАЯ, Б. С. ДЖЕЛЕПОВ и О. Е. КРАФТ

ИЗУЧЕНИЕ ПОЗИТРОННЫХ СПЕКТРОВ НЕЙТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ИЗОТОПОВ

В работе были изучены позитронные спектры некоторых нейтронодефицитных изотопов, полученных при бомбардировке танталовой мишени быстрыми протонами ($E_p = 680$ MeV). Изучение производилось при помощи β-спектрометра с трехкратной фокусировкой пучка [1].

Лютеций

Лютеций выделялся из танталовой мишени, бомбардированной быстрыми протонами в течение 15 мин. Измерения β-спектра производились спустя 2 часа после облучения и показали, что спектр является очень сложным. Наиболее жесткая компонента спектра имела граничную энергию около 2800 keV. Наблюдение за убыванием интенсивности этого спектра позволило заключить, что всем частям спектра с энергией выше 1500 keV соответствует одинаковый период полураспада. Он оказался равным 85±18 мин. Соответствующий график для $E = 1800$ keV приведен на рис. 1.

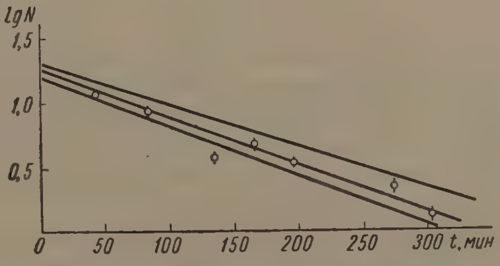


Рис. 1. Определение периода полураспада β^+-спектра Lu с $E_{\text{гр}} = 2800$ keV. $T = 85 \pm 18$ мин

Большая погрешность в определении периода полураспада объясняется малой статистической точностью измерений: максимальный счет в этой области энергий составлял в начальный момент времени всего 20 имп мин$^{-1}$. Из рис. 2, на котором изображен график Кюри жесткого β^+-спектра, видно, что граничная энергия спектра равна 2800±200 keV. После вычитания этой компоненты спектра (согласно фермиевской форме) из суммарного β^+-спектра лютеция мы определили по двум сериям измерений период полураспада, соответствующий оставшимся после вычитания частям спектра (при разных энергиях позитронов от 200 до 1400 keV). Он оказался в среднем равным 56±12 мин. Этот период хорошо согласуется с периодом полураспада $T = 55$ мин, принадлежащим Lu^{167} [2, 3].

После определения периода спектр был обработан. На рис. 3 представлен его график, из которого видно, что спектр является сложным. Разложение спектра показало, что он состоит по крайней мере из трех компонент с граничными энергиями 1530±200; 1110±100 и 600±50 keV и относительными интенсивностями 1 : 1 : 5. Известно [2], что Lu^{167} дает цепочку

$$\text{Lu}^{167} \xrightarrow{55\ \text{мин}} \text{Yb}^{167} \xrightarrow{18\ \text{мин}} \text{Tu}^{167} \xrightarrow{9\ \text{дн.}} \text{Er}^{167}\ (\text{стаб.})$$

Поэтому мы пока не можем с уверенностью сказать, принадлежит ли наблюдаемый нами β^+-спектр с периодом полураспада 55 мин Lu^{167}

или Yb^{167}. Разность масс $Yb^{167} - Tu^{167}$, по данным Камерона [4], равна 1,69 MeV, а разность масс $Lu^{167} - Yb^{167}$ равна 3 MeV. Определенная в нашей работе разность масс составляет величину $\geqslant 1{,}53 + 1{,}022 \approx 2{,}5$ MeV. Это значение энергии распада говорит в пользу предположения, что позитронный спектр с $E_{гр} = 1110$ и 1530 keV принадлежит Lu^{167}. Компонента β^+-спектра с $E_{гр} = 600$ keV может быть отнесена с равной вероятностью как к Lu^{167}, так и к Yb^{167}.

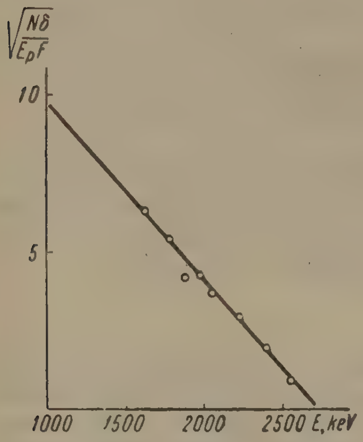


Рис. 2

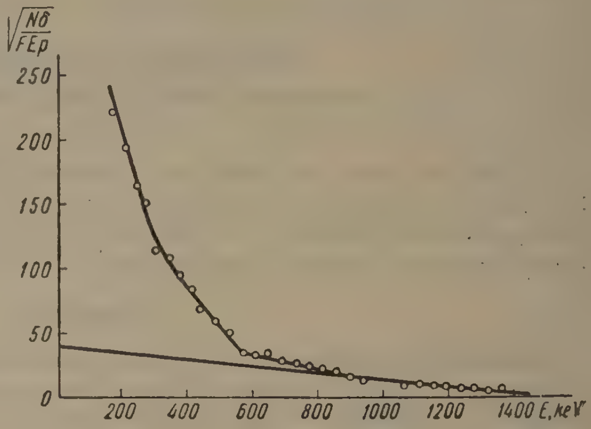


Рис. 3

Рис. 2. График Кюри жесткого β^+-спектра Lu с $T = 85$ мин

Рис. 3. График Кюри β^+-спектра Lu с $T = 56$ мин

Мы попытались оценить число позитронов на распад для Lu^{167}. Конверсионная L-линия Tu^{167} с $h\nu = 207$ keV, как показано в работе [5], возникает в 29% распадов. Измерив на нашем приборе эту линию и определив занимаемую ею площадь S_{e^-}, мы смогли, зная площадь, занимаемую позитронным спектром Lu^{167}, оценить число позитронов на распад. Оно оказалось равным 0,5÷1 %.

Зная числа позитронов на распад и считая, что весь β^+-спектр с $T = 55$ мин принадлежит Lu^{167}, мы определили произведения ft для трех β^+-компонент: 1530, 1110 и 600 keV. Величины ft оказались равными, соответственно, $3 \cdot 10^7$; $1 \cdot 10^7$ и $1{,}4 \cdot 10^5$.

Остается невыясненным вопрос о β^+-спектре с граничной энергией 2800 keV и периодом полураспада $T = 85$ мин. Изотоп лютеция с таким периодом неизвестен. Существуют две возможности для того, чтобы объяснить присутствие этого спектра в составе фракции лютеция.

1. Возможно, что этот спектр принадлежит какому-то не известному пока изотопу Lu, например Lu^{168}. Тогда должны наблюдаться γ-лучи с соответствующим периодом полураспада. Пока они обнаружены не были.

2. Вторая возможность — это возможность примеси иттербия в лютециевой фракции. Известно [3], что существует изотоп Yb, имеющий близкий период полураспада ($T = 75$ мин) и граничную энергию β^+-спектра, равную 2,95 MeV. Правда, значение граничной энергии нашего спектра равно 2,8 MeV.

Однако погрешности как в определении периода полураспада, так и в определении граничной энергии жесткого β^+-спектра лютеция не позволяют полностью исключить возможности примеси иттербия. Таким образом, этот вопрос остается пока открытым; для его решения необходимы дополнительные опыты.

Тулий

Условия облучения и выделения тулиевой фракции из танталовой мишени были теми же, что и в случае лютеция.

При измерении нами был замечен позитронный спектр с периодом полураспада 7,3 час и граничной энергией 2,1 MeV, принадлежащий Tu^{166} [6], и позитронный спектр с периодом полураспада 137 мин. Конверсионные линии с таким периодом наблюдались в работе Михелича [7] при изучении им тулиевой фракции и приписаны им изотопу Tu^{163}. График Кюри позитронного спектра с периодом полураспада 137±15 мин, полученного в нашей работе, изображен на рис. 4. Из рисунка видно, что спектр является сложным и состоит из двух компонент с граничными энергиями 1050±80 и 400±±50 keV и относительными интенсивностями 1 : 0,7.

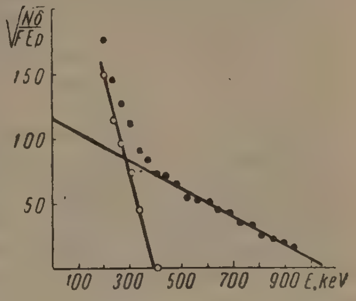


Рис. 4. График Кюри β^+-спектра Tu с $T = 137$ мин. Светлые точки — график Кюри мягкой компоненты β^+-спектра Tu

Разность масс изотопов Tu^{163}— Er^{163}, по нашим данным, $\geqslant 1050 + 1022 = 2070$ keV. Полуэмпирические формулы Леви дают для разности масс этих изотопов величину 2,1 MeV. По данным Камерона, она равна 2,24 MeV.

Эрбий

Исследование позитронного спектра эрбиевой фракции, полученной при хроматографическом отделении эрбия от других редких земель, показало, что, помимо ранее наблюдавшегося в работах [8, 9] интенсивного позитронного излучения с периодом полураспада около 2,5 час и граничной энергией 1300 keV, существует малоинтенсивный позитронный «хвост», тянущийся до энергии около 3 MeV. Наблюдение в течение 8 час за убыванием интенсивности этого жесткого спектра позволило определить соответствующий ему период полураспада. Период оказался равным 115±±15 мин. После приведения по этому периоду точки пяти серий измерений легли на одну кривую. На рис. 5 изображен график Кюри жесткого β^+- спектра, из которого видно, что спектр является сложным и состоит из двух компонент с граничными энергиями 1900±±100 и 2980±100 keV и относительными интенсивностями 5 : 1. При измерении электронного спектра эрбиевой фракции мы наблюдали конверсионную линию с энергией ~900 keV и периодом полураспада около 2 час. Эта линия впервые наблюдалась в работе Днепровского [9]. Считая, что эта линия и β-спектр с граничной энергией ~3000 keV принадлежат одному и тому же изотопу, мы определили их относительные интенсивности.

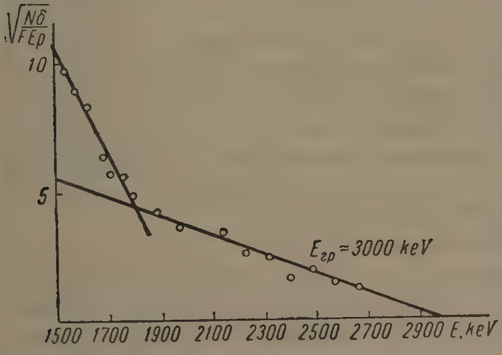


Рис. 5. График Кюри жесткого β^+-спектра эрбиевой фракции

Для этого β^+-спектр с $E_{гр} = 3000$ keV был экстраполирован в область малых энергий согласно фермиевой форме и была определена его площадь $S_{\beta+}$. Отношение этой площади к площади, занимаемой конверсионной линией $S_{\beta+}/S_{e\text{-}900}$, оказалось равным 0,5. Наблюдаемый нами в эрбиевой фракции β^+-спектр может принадлежать либо одному из изотопов эрбия, либо какому-то дочерному изотопу Но. Разность масс Er—Но, составляющая, по нашим данным, величину $\geqslant 4$ MeV, согласно расчетам Камерона, может быть у изотопов Er с массовыми числами 152, 153 и 155. Та же разность масс Но—Dy, по таблицам Камерона, может наблюдаться у Ho^{156} и Ho^{158}. Некоторые соображения, изложенные в работе Днепровского [9], позволяют думать, что β^+-спектр с $E_{\text{гр}} = 3000$ keV принадлежит Ho^{158}. Однако это предположение нуждается в проверке. Необходимо выделить Но из эрбия и посмотреть, в какой фракции останется жесткий β^+-спектр. Только тогда будет решен вопрос о выборе Z.

Диспрозий

Измерения диспрозиевой фракции были начаты нами через 3,5 часа после конца облучения и через 1 час после выделения диспрозия из мишени. При измерении был обнаружен β^+-спектр, причем разные участки спектра вели себя по-разному.

Интенсивность участка спектра в интервале энергий от 1000 до 2700 keV вначале нарастала. Нарастание происходило в течение 9—10 час после момента выделения диспрозиевой фракции; а затем начиналось убывание с периодом полураспада 18 час. Обработка этого спектра показала, что он является сложным и состоит из двух компонент с граничными энергиями 2700 ± 100 и 1650 ± 100 keV и относительными интенсивностями 3 : 1.

Можно выдвинуть два предположения о происхождении этого спектра.

1. Период полураспада, граничная энергия и форма спектра заставляют предположить, что это β^+-спектр, наблюдавшийся в работах [10—12] и приписанный Tb^{154}. Если это предположение верно, то поскольку β^+-спектр Tb^{154} наблюдался в диспрозиевой фракции и так как наблюдалось его нарастание с периодом около 3 час, то напрашивается вывод, что существует цепочка $\mathrm{Dy}^{154} \xrightarrow{3\text{ час}} \mathrm{Tb}^{154} \xrightarrow{18\text{ час}} \mathrm{Gd}^{154}$.

Против этого предположения есть следующие возражения.

а) В работе [13] при бомбардировке α-частицами мишеней, обогащенных разными изотопами гадолиния, наблюдался α-распад Dy с периодом полураспада 13 час, приписанный авторами Dy^{154} на основании анализа реакций (α, xn). По нашим данным, период полураспада материнского диспрозия равен ~ 3 час.

б) Если считать, что β^+-спектр с $E_{\text{гр}} = 2700$ keV принадлежит Tb^{154}, то разность масс Tb^{154}— Gd^{154} должна быть $\geqslant 3700$ keV. Между тем, по данным Камерона, она должна быть равна 2700 keV.

в) В конверсионном спектре диспрозиевой фракции [14] не наблюдается перехода с энергией 123 keV, который можно было ожидать при распаде $\mathrm{Tb}^{154} \to \mathrm{Gd}^{154}$ (переход хорошо известен из распада $\mathrm{Eu}^{154} \to \mathrm{Gd}^{154}$, а также наблюдался при распаде $\mathrm{Tb}^{154} \to \mathrm{Gd}^{154}$ [15]).

2. В работе [13] авторы наблюдали α-распад Dy^{152} с периодом полураспада 2,5 часа. Можно предположить, что нарастание β^+-спектра с периодом около 3 час, наблюдаемое в нашей работе, обязано именно этому изотопу. Разность масс Tb^{152} — Gd^{152}, по данным Камерона, должна быть равна 3,3 MeV, что близко к нашему значению энергии распада — 3,7 MeV. На линзовом спектрометре Басиной и др. [14] в диспрозиевой фракции обнаружен γ-переход с $h\nu = 344$ keV, интенсивность которого нарастает с $T_{1/2} \sim 2{,}5$ час в течение 6—8 час после момента выделения фракции, а затем убывает с периодом полураспада 17 ± 5 час. По-видимому, этот переход принадлежит тому же изотопу Tb, что и наблюдаемый нами β^+-спектр.

Нужно заметить, что γ-переход 344 keV наблюдается при β^--распаде $\mathrm{Eu}^{152} \to \mathrm{Gd}^{152}$. Это обстоятельство увеличивает вероятность того, что наблюдаемая нарастающая активность обязана превращению $\mathrm{Dy}^{152} \to \mathrm{Tb}^{152}$. В недавно опубликованной работе [17] был обнаружен новый изотоп тербия Tb^{152}, полученный по реакции $Eu^{151}(\alpha, 3n)$ и $Gd^{152}(p, n)$ на обогащенных изотопах европия. Период полураспада Tb^{152} оказался равным 18 час. Это подтверждает предположение о существовании цепочки $Dy^{152} \xrightarrow{\text{3 часа}} Tb^{152} \xrightarrow{\text{18 час}} Gd^{152}$.

Помимо указанного выше жесткого β^+-спектра с граничной энергией 2700 keV и периодом полураспада 18 час, мы наблюдали β^+-спектр с граничной энергией около 900 keV, период полураспада которого оказался равным 10 час. Можно думать, что этот β^+-спектр принадлежит Dy^{155}; он наблюдался в работе [1].

Авторы приносят благодарность И. А. Ютландову и В. М. Халкину за выполнение химической части работы и К. Я. Громову и Л. К. Пекеру за обсуждение результатов.

Примечание при корректуре. Для выяснения вопроса о происхождении в лютециевой фракции β^+-спектра с $T_{1/2} = 85 \pm 18$ мин лютеций был повторно очищен от иттербия. В очищенном лютеции β^+-спектр с $T_{1/2} = 85$ мин и $E_{гр} = 2800$ keV обнаружен не был, в то время как β^+-спектр с $T_{1/2} = 56$ мин присутствовал попрежнему. Таким образом было выяснено, что β^+-спектр с $T_{1/2} = 85$ мин и $E_{гр} = 2800$ keV принадлежит примеси иттербия.

Цитированная литература

1. Джелепов Б. С., Крафт О. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 318 (1956).
2. Арон П. М., Калямин А. В., Мурин А. Н., Яковлев В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 817 (1958).
3. Калямин А. В., Левенберг И. Ю., Яковлев В. А., Атомная энергия, 5, 682 (1959).
4. Cameron A., A resived semi-empirical atomic mass formula.—ACEL, № 433, 1956.
5. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 918 (1957).
6. Wilkinson G., Hicks A., Phys. Rev., 75, 1370 (1949).
7. Mihelich J., Harmatz B., Handley T., Bull. Amer. Phys. Soc., 28, 719 (1958).
8. Nervik W., Seaborg G., Phys. Rev., 97, 1092 (1955).
9. Днепровский И. А., Материалы II Совещания по нейтронодефицитным изотопам редких земель.— Дубна, 1958.
10. Джелепов Б. С., Крафт О. Е., Преображенский Б. К., Юшкевич Г. Ф., Изв. АН СССР, Сер. физ., 22, 208 (1958).
11. Антоньева Н. М., Башилов А. А., Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Докл. АН СССР, 119, 241 (1958).
12. Wilkinson G., Hicks H., Phys. Rev., 79, 815 (1950).
13. Toth K., Rasmussen J., Phys. Rev., 109, 121 (1958).
14. Басина А. С., Джелепов Б. С., Материалы II Совещания по нейтронодефицитным изотопам редких земель.— Дубна, 1958.
15. Henry R., Dilman L., Gove N., Becker R., Phys. Rev., 15, 1091 (1959).
16. Strominger D., Hollander J., Seaborg G., Rev. Mod. Phys., 30, 585 (1958).
17. Toth K. S., Faler K. T., Rasmussen J. O., Phys. Rev., 115, 158 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Б. С. ДЖЕЛЕПОВ, Б. А. ЕМЕЛЬЯНОВ, К. П. КУПРИЯНОВА
и Ю. Н. ПОДКОПАЕВ

О β^--РАСПАДЕ La^{140}

Данные по распаду La^{140}, накопленные к настоящему времени, не позволяют сделать однозначного заключения о спине основного состояния этого изотопа. С этой точки зрения было бы интересно исследовать возможный β-переход с основного состояния La^{140} на основное состояние Ce^{140}.

На новом β-спектрометре НИФИ ЛГУ—β-годоскопе—произведено исследование электронного излучения La^{140} в области энергий от 1800 до 4000 keV.

Принцип действия этого спектрометра аналогичен принципу действия γ-годоскопа [1], с той разницей, что источником электронов является не мишень, облучаемая γ-лучами, а непосредственно радиоактивный препарат, находящийся в камере спектрометра. Описание конструкции счетчиков, радиотехнической аппаратуры и магнита дано в [2]. В отличие от γ-годоскопа плоскость источника, проходящая через вертикальную ось прибора, расположена под углом 135° к плоскости 1-го ряда счетчиков. Источник электронов размером 2×36 мм помещается на расстоянии 110 мм от вертикальной оси прибора параллельно ей. Наличие узкого источника (четвертой точки на траектории электрона) и использование тройных совпадений практически устраняет фон рассеянных электронов и случайных совпадений, что создает возможность исследовать весьма малоинтенсивное электронное излучение ядер.

Нами проведено семь серий измерений при различных значениях напряженности магнитного поля H и с различными источниками: в виде La_2O_3, облученного нейтронами; La^{140}, выделенного из Ba^{140}; Ba^{140}, находящегося в равновесии с La^{140}. В каждой серии измерений получался спектр электронов в интервале энергий ($\Delta E \sim 1000$ keV), зависящем от H. Результаты всех серий были связаны, и таким образом было получено общее распределение электронов в области энергий $1800 \div 4000$ keV; оно приведено на рис. 1.

1. Слева на рис. 1 мы видим участок известного β-спектра La^{140}, прилегающий к границе $E_{гр} \approx 2200$ keV [3]. Наше значение граничной энергии равно (2200 ± 40) keV.

2. В области энергий $2200 \div 3850$ keV наблюдается распределение электронов, которое идентифицируется нами как непрерывный спектр β-перехода между основными состояниями La^{140} и Ce^{140} и конверсионные линии γ-переходов Ce^{140}.

Определенная по графику Кюри (рис. 2) $E_{гр} = (3850 \pm 100)$ keV совпадает в пределах ошибки с разностью масс, вытекающей из принятой схемы распада [4], и согласуется со значением, приведенным в работе [5]. Интенсивность β-перехода $E_{гр} = 3850$ keV равна $(8 \pm 2) \cdot 10^{-4}\%$, если считать интенсивность β-перехода $E_{гр} = 2200$ keV равной 10% распадов [4] и полагать, что оба эти спектра имеют фермиевскую форму. Приведенное время жизни $ft = 1{,}4 \cdot 10^{14}$ ($\lg ft = 14{,}2$).

Из совокупности данных о четности основных состояний La^{140} и Ce^{140}, сведений о результатах исследования угловой $\beta_{2200} - \gamma_{1597}$-корреляции

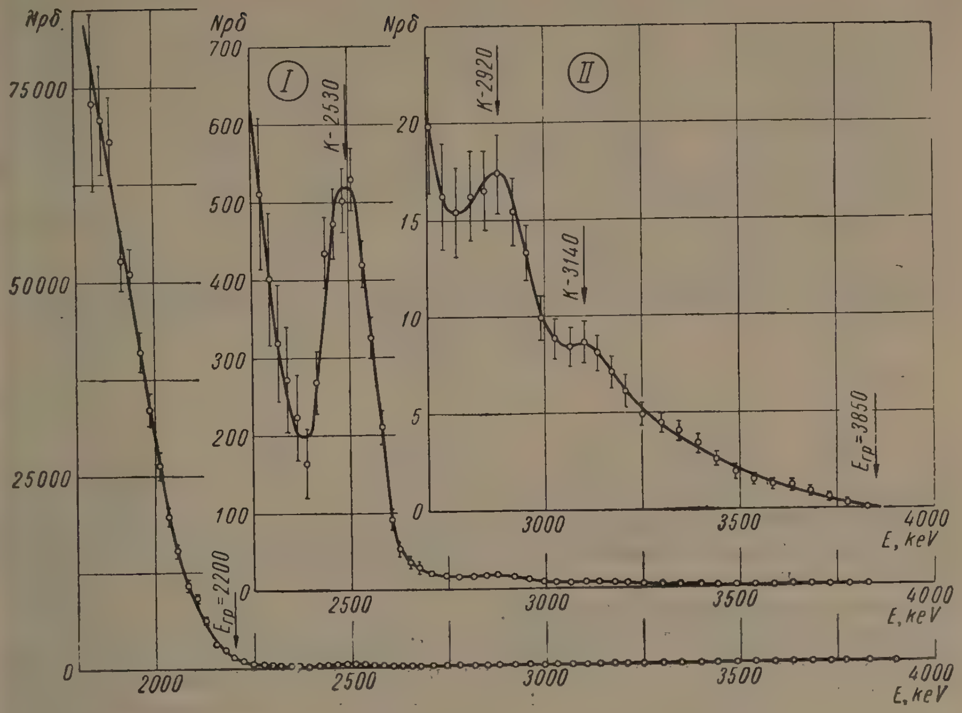


Рис. 1. β^--Спектр и спектр конверсионных электронов в области энергий $1800 \div 4000$ keV. Экспериментальный результат получается в виде гистограммы; на рисунке огибающая гистограммы; во вставках: I — увеличение в 100 раз и II — в 2500 раз

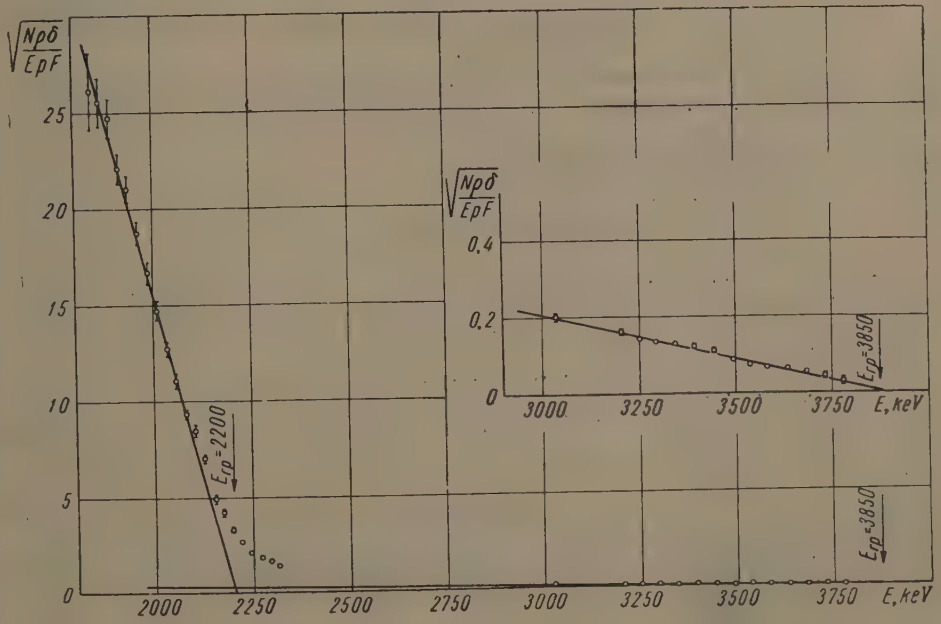


Рис. 2. График Кюри β^--спектра La^{140} в области энергий $1800 \div 4000$ keV

при распаде La^{140} и нашего значения ft следует, что наблюдаемый нами β-переход — третьего порядка запрещения. Наиболее вероятным значением спина основного состояния La^{140} представляется значение 3.

3. Найдены конверсионные линии с энергиями электронов (2490±30) и (2880±30) keV, обнаруженные ранее [6], и линия с энергией (3100±50) keV, наблюдавшаяся нами впервые.

Энергии соответствующих γ-переходов и интенсивности конверсионных линий приведены в таблице.

Энергия K-линии, keV	Энергия перехода, keV		Интенсивность K-линии относительно β-2200	n_e на 10^5 распадов	
	по [6]	наши данные		по [6]	наши данные
2490	2525	2530	$1{,}2\cdot10^{-4}$	1,24	1,21
2880	2910	2920	$2{,}2\cdot10^{-6}$	0,013	0,022
3100	—	3140	$6{,}2\cdot10^{-7}$	—	0,0062

Определение относительных интенсивностей конверсионных линий и числа конверсионных электронов на распад производилось сравнением площадей линий и непрерывного β-спектра ($E_{гр} = 2200$ keV), приведенных к равным интервалам энергии.

Используя значения интенсивности γ-переходов 2525 и 2910 keV, данные в работе [7], мы получили соответствующие коэффициенты конверсии для указанных переходов: $\alpha_{K\text{-}2530} = 3{,}4\cdot10^{-4}$ и $\alpha_{K\text{-}2920} = 3{,}1\cdot10^{-4}$.

Сравнение экспериментальных и теоретических значений коэффициентов конверсии [8] показывает, что γ-переход с энергией 2530 keV относится к типу $M1$. Относительно типа перехода с энергией 2920 keV нельзя сделать определенного заключения.

Отметим, что существование линии, соответствующей ядерному переходу 3140 keV, указывает на наличие возбужденного уровня с такой энергией. Существование уровней возбуждения Ce^{140} с энергиями 2920 и 3140 keV не является неожиданным, так как разность масс La^{140} и Ce^{140} составляет приблизительно 3800 keV.

Авторы выражают благодарность Н. Д. Новосильцевой за обеспечение источниками и Л. В. Густовой за помощь при измерениях.

Научно-исследовательский физический
институт Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Джелепов Б., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 12, 1580 (1957).
2. Чубинский О., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 12, 1583 (1957).
3. Башилов А., Джелепов Б., Червинская Л., Изв. АН СССР. Сер. физ., **18**, 88 (1954).
4. Джелепов Б., Пекер Л., Схемы распада радиоактивных ядер.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1958.
5. Riddell J., A table of Levy's empirical atomic mass.—Chalk river, Ontario, reprinted april, 1957.
6. Джелепов Б., Приходцева В., Хольнов Ю., Докл. АН СССР, **121**, 6, 995 (1958).
7. Приходцева В., Хольнов Ю., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 2, 176 (1958).
8. Банд И., Слив Л., Таблицы коэффициентов внутренней конверсии гамма-излучения, I, K-оболочка.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. А. ВОИНОВА, Б. С. ДЖЕЛЕПОВ и Н. Н. ЖУКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ Ag^{110*} В ОБЛАСТИ ЭНЕРГИЙ 0,2÷2,0 MeV

Введение

В 1957 г. [1] мы исследовали γ-излучение Ag^{110*} при помощи магнитного спектрометра, использующего электроны отдачи, и определили относительные интенсивности 12 γ-линий в области энергий 650÷1600 keV. Из-за сравнительно большого фона прибора в этих опытах области энергий ниже 600 keV и выше 1600 keV нами тщательно не исследовались.

Между тем в области энергий 400—730 keV в работе Корка и др. [2] при изучении спектра конверсионных электронов Ag^{110*}, помимо известных к тому времени переходов, соответствующих $h\nu = 446, 619, 656$ и 680 keV, обнаружено еще шесть слабых переходов с $h\nu = 438, 441, 499, 541, 575$ и 723 keV.

В области энергий выше 1600 keV в γ-спектре Ag^{110*} Густовой и др. [3] обнаружено шесть γ-линий: $h\nu = 1760 \pm 40$; 1910 ± 30; ~ 2030; (~ 2090); ~ 2220 и 2460 ± 50 keV с интенсивностью $\leqslant 6 \cdot 10^{-4}$ квант/распад. В работе Копеллера и Гансауге [4] имеется указание на существование линии $h\nu = 1800 \pm 50$ keV с интенсивностью $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ квант/распад.

I. Результаты измерений

Мы провели повторное исследование γ-спектра Ag^{110*} в области энергий 0,2÷2,0 MeV при помощи элотрона в улучшенных условиях, тех же, которые были при изучении γ-спектра Ra, находящегося в равновесии с продуктами его распада [5]. Область энергий выше 1500 keV дополнительно исследована при помощи ритрона в обычных для него условиях [6].

В качестве источника применялась активированная нейтронами серебряная стружка весом ~ 11 г. В начале измерений активность источника составляла $\sim 0,9$ Cu.

Экспериментальные кривые спектра электронов отдачи от γ-лучей Ag^{110*} приведены на рис. 1 (см. вклейку II). В соответствии с нашей градуировкой над вершинами линий указаны их энергии; энергии γ-линий с $h\nu = 656$ и 885 keV приняты в качестве градуировочных, так как они точно определены при помощи кристаллического спектрометра [7]. После исключения фона экспериментальная кривая была разложена на отдельные компоненты в соответствии с приборной формой линии.

В области энергий от 440 до 1600 keV мы выделили 14 γ-линий, интенсивность которых составляет $>1\%$ от интенсивности γ-линии 656 keV.

Анализ экспериментальной кривой (рис. 1, *а*), полученной на элотроне, дает основание утверждать, что в областях энергий 300—430 и 450—600 keV отсутствуют линии с интенсивностями, соответственно, $>1\%$ и $>0,8\%$ от интенсивности линии 656 keV. Не получено никаких указаний на существование в γ-спектре Ag^{110*} γ-линии 723 keV. Если она и существует, то ее интенсивность не может быть больше 1% от интенсивности линии 656 keV. В области энергий 950—1350 keV не обнаружено γ-линий с интенсивностью $>0,3\%$ от интенсивности линии 656 keV.

Таблица 1

Энергии, относительные интенсивности и мультипольности γ-переходов в Cd^{110}

Наши данные		Антоньева и др. [8]		Относительные интенсивности K-конверсионных линий [9]	Эксперимент. коэффициент конверсии, $\alpha_K \cdot 10^3$	Теоретический коэффициент конверсии $\alpha_K \cdot 10^3$ [10]					Мультипольность
$h\nu$, keV	относительные интенсивности	$h\nu$, keV	относительные интенсивности			$E1$	$E2$	$E3$	$M1$	$M2$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
447±2	6±1	447±2	7±1	17	8,1±1,9	2,45	7,91	23,4	7,58	25,7	$E2$; $M1$; $E2+M1$ ($E1+M2$)
620±2	5±1	618±2	4±1	3,5	1,9±1,0	1,12	3,16	7,75	3,39	9,55	$E2$; $E1+M2$
656	100	655±1	100	100	2,76*	—	2,76	—	—	—	$E2$
680±3	15±2**	677±2	10±1	—	—	—	—	—	—	—	—
		686±2	7±2	8	2,5±0,9	0,93	2,51	6,89	2,76	7,59	$E2$; $M1$; $E2+M1$ ($E1+M2$)
706±2	18±2	706±2	21±2	16	2,4±0,4	0,85	2,34	5,25	2,57	6,92	$E2$; $M1$; $E2+M1$ ($E1+M2$)
742±2	5±2	740±2	—	3	1,6±1,2	0,78	2,04	4,57	2,34	6,02	$E2$; $M1$; $E2+M1$ ($E1+M2$)
764±2	23±2	763±2	24±2	16	2,0±0,3	0,73	1,95	4,26	2,14	5,62	$E2$; $M1$; $E2+M1$ ($E1+M2$)
818±2	6±1	816±2	10±2	3,7	1,6±0,3	0,63	1,62	3,54	1,86	4,57	$E2$; $M1$; $E2+M1$ ($E1+M2$)
885	74±4	883±2	71±5	32	1,2±0,1	0,59	1,32	2,88	1,51	3,71	$E2$; ($E1+M2$)
936±2	33±2	935±2	34±3	13	1,1±0,1	0,48	1,17	2,46	1,35	3,26	$E2$; ($E1+M2$)
1385±2	24±1	384±3	20±2	6,5	0,7±0,1	0,23	0,51	0,96	0,56	1,23	$M1$; $M1+E2$ ($E1+M2$)
1476±3	4±1	1480±5	3,6±1,0	0,8	0,5±0,2	0,21	0,47	0,83	0,49	1,07	$E2$; $M1$; $E2+M1$ ($E1+M2$)
1506±2	13±1	1506±5	10±1	2,5	0,5±0,1	0,20	0,44	0,80	0,48	1,02	$E2$; $M1$; $E2+M1$ ($E1+M2$)
1565±2	1,2±0,3	1 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—

---

* Принято согласно [9,18].

** Если разделить наблюдаемую интенсивность в таком же соотношении, как в работе [8], то для $h\nu = 677$ и 886 keV получится 9 и 6, соответственно.

Экспериментальные кривые для области энергий 1600—1900 keV, полученные при помощи элотрона и ритрона, определенно указывают, что в этой области энергий нет γ-линий, интенсивность которых превышала бы 0,05% от интенсивности линии 656 keV. В более жесткой области энергий практически не наблюдается никакого превышения над фоном.

В графах 1 и 2 табл. 1 указаны полученные нами энергии и уточненные относительные интенсивности 14 γ-линий. Для сравнения в графах 3 и 4 приведены результаты работы Антоньевой и др. [8], полученные при исследовании фотоэлектронов от γ-лучей Ag^{110*} при помощи кэтрона. В пределах погрешности те и другие данные хорошо согласуются между собой.

Используя относительные интенсивности K-конверсионных линий, полученные в работе Антоньевой и др. [9], и наши значения относительных интенсивностей γ-линий, мы определили мультипольность 12 γ-переходов. Мультипольность $E2$-перехода $h\nu = 656$ keV известна из непосредственных измерений α_K [8, 9, 11, 18], а также из поперечного сечения кулоновского возбуждения уровня с энергией 656 keV в Cd^{110}, соответствующего времени жизни этого уровня $\tau = (5{,}7 \pm 0{,}8) \cdot 10^{-12}$ сек [12].

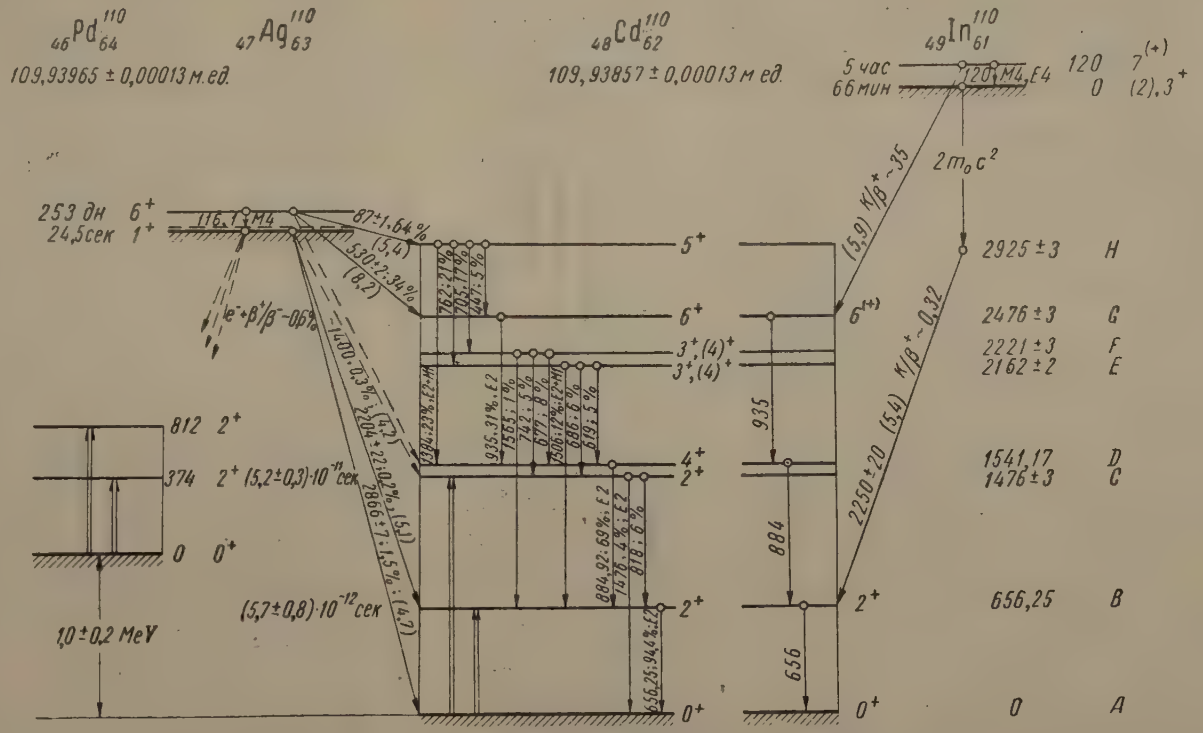
Сравнение наших экспериментальных значений α_K с теоретическими показывает, что только двум γ-переходам с $h\nu = 885$ и 936 keV уже теперь можно определенно приписать мультипольность $E2$. Смесь $E1$ и $M2$ маловероятна, так как она наблюдается при очень сильных запретах $E1$ и только в области сильно деформированных ядер. (Свойства ядра Cd^{110} указывают на отсутствие в нем заметной деформации.) Кроме того, мультипольность типа $E1 + M2$ для переходов 885 и 936 keV противоречит положительной четности уровней 1541 и 2476 keV, вытекающей из общей совокупности данных распада Ag^{110*}.

Мультипольность остальных переходов не может быть выбрана однозначно из-за большой погрешности в значениях относительных интенсивностей γ-линий и относительных интенсивностей K-конверсионных линий. Однако можно утверждать, что мультипольность остальных 10 γ-переходов не выше квадрупольной. Этот вывод подтверждается тем, что Мак-Гоуэном и Паулем [13] не обнаружено изомерных состояний в Cd^{110} с временем жизни больше $3 \cdot 10^{-8}$ и $6 \cdot 10^{-10}$ сек.

II. О схемах распада изобарных ядер с $A = 110$

После 1956 г. появилось большое количество работ [3, 4, 7, 8, 12—17, 19], результаты которых в значительной степени дополнили сведения о распаде Ag^{110*}. Эти данные позволили обосновать основные элементы схемы распада Ag^{110*} и включить в нее все γ-переходы, для которых известны относительные интенсивности.

В Cd^{110} превращаются Ag^{110*} (253 дня), Ag^{110} (24,5 сек), In^{110*} (5 час) и In^{110} (66 мин). Схемы распада этих ядер, с учетом всех имеющихся в настоящее время экспериментальных данных, представлены на рис. 2. В схемах указаны наиболее вероятные значения энергий β- и γ-переходов и уровней возбуждения; относительные интенсивности γ-переходов приведены в соответствии с нашими данными. Значения $\lg ft$ для β-переходов в Ag^{110*} и Ag^{110} вычислены с учетом относительных интенсивностей этих переходов, полученных в работе Антоньевой и др. [8]. Значение $\lg ft$ для захвата орбитальных электронов в In^{110*} на уровень возбуждения Cd^{110} 2476 keV вычислено в предположении, что между In^{110*} и In^{110} имеет место прямой переход с энергией 120 keV [20, 21] (энергия перехода при K-захвате в In^{110*} на уровень возбуждения Cd^{110} 2476 keV принята равной 1570 keV). Спины Ag^{110*} и In^{110*} измерены экспериментально и равны, соответственно, 6 [22] и 7 [23]. Эти значения спинов Ag^{110*} и In^{110*}, согласно «слабому» правилу Нордгейма [24], отвечают четным конфигурациям, в которых последние нейтрон и протон находятся соответственно в состояниях $d_{5/2}$ и $g_{9/2}$, и, таким образом, квантовые характеристики



$_{46}Pd_{64}^{110}$
109,93965 ± 0,00013 м.ед.
$_{47}Ag_{63}^{110}$
$_{48}Cd_{62}^{110}$
109,93857 ± 0,00013 м ед.
$_{49}In_{61}^{110}$
5 час
66 мин
120; M4, E4
120 7(+)
0 (2), 3+
2m₀c²
(5,9) K/β+ ~35
K/β+ ~0,32
2250±20 (5,4)
253 дн 6+
24,5 сек 1+
116,1; M4
87±1,64 %
(5,4)
530±2; 34%
(8,2)
e⁻+β+/β⁻ ~0,6%
1400; 0,3%; (4,2)
2204±22; 0,2%; (5,1)
2866±7; 1,5%; (4,7)
762; 21%
705; 17%
447; 5%
1384; 23%; E2+M1
935; 31%; E2
1565; 1%
742; 5%
677; 8%
1506; 12%; E2+M1
686; 6%
619; 5%
884,92; 69%; E2
1476; 4%; E2
818; 6%
656,25; 94,4%; E2
5+
6+
3+, (4)+
3+, (4)+
4+
2+
2+
0+
6(+)
935
884
656
2+
0+
2925 ± 3 H
2476 ± 3 G
2221 ± 3 F
2162 ± 2 E
1541,17 D
1476 ± 3 C
656,25 B
0 A
812 2+
374 2+ (5,2±0,3)·10⁻¹¹ сек
0 0+
(5,7±0,8)·10⁻¹² сек
1,0±0,2 MeV

Рис. 2. Схема распада изобарных радиоактивных ядер с массовым числом $A = 110$

Ag^{110*} и In^{110*}, по-видимому, равны соответственно 6^+ и 7^+. Следует отметить, что экспериментальные данные об изомерных переходах (см. ниже) в Ag^{110} и In^{110} находятся в противоречии с этими квантовыми характеристиками.

1. Квантовые характеристики уровней возбуждения Cd^{110}

Принято, что, подобно всем четно-четным ядрам, Cd^{110} в основном состоянии имеет квантовые характеристики 0^+.

Квантовые характеристики первого уровня возбуждения Cd^{110} с энергией 656 keV (уровень B рис. 2) приняты равными 2^+; они следуют из данных поперечного сечения кулоновского возбуждения этого уровня в Cd^{110} [12, 25], а также мультипольности $E2$ перехода $h\nu = 656$ keV [9, 11, 18].

Уровень возбуждения C с энергией 1476 keV также получен при кулоновском возбуждении Cd^{110} [13] и имеет, по-видимому, квантовые характеристики 2^+.

Из данных угловой $\gamma - \gamma$-корреляции каскадов (γ-1384)(γ-885) и (γ-935)(γ-885) [13] следуют однозначные значения спинов: $I = 5$ для уровня H (2925 keV) и $I = 4$ для уровня D (1541 keV); уровень G (2476 keV), в соответствии с корреляцией в этих каскадах, может иметь спин $I = 4$ или 6. Корреляция в каскаде (γ-762)(γ-1506) не противоречит значениям спина $I = 3$ или 4 для уровня E(2162 keV).

В согласии с мультипольностью переходов 885 keV ($E2$) и 936 keV ($E2$) уровни D и C должны иметь положительную четность. Уровень H также должен быть четным, так как β-переход в Ag^{110*} (6^+) с $E_{\text{гр}} = 87$ keV на этот уровень — разрешенный ($\lg ft = 5{,}4$). Переход 1384 keV между уровнями H (5^+) и D (4^+) должен быть смесью $E2 + M1$.

Из возможных значений квантовых характеристик $4^{\pm}$ и $6^{\pm}$ уровню G следует приписать, по-видимому, квантовые характеристики 6^+. Действительно, при квантовых характеристиках 4^+ β-переход с $E_{\text{гр}} = 530$ keV должен быть двукратно запрещенным, но по $\lg ft = 8{,}2$ он может быть не выше первого запрещения, т. е. спин уровня G, во всяком случае $\geqslant 5$. Далее, при распаде 5-часового In^{110*} (7^+) наблюдается только каскад (γ-935)(γ-884)(γ-656). Уровень H (5^+) при этом не возбуждается — не заметно линии 1384 keV. Других уровней Cd^{110*} с энергией возбуждения больше 2476 keV пока не известно, и в спектре конверсионных электронов [20] переходов с энергией больше 935 keV не видно. Это заставляет думать, что распад In^{110*} происходит в основном на уровень G. Так как для этого распада $\lg ft = 5{,}9$, то распад разрешенный, и, следовательно, спин уровня G не может быть меньше 6. Квантовые характеристики 6^- исключаются, так как в этом случае мультипольность перехода 935 keV должна быть $M2$. Экспериментальное же значение α_K (табл. 1) соответствует либо $E2$, либо $E1 + M2$.

Таким образом, квантовые характеристики уровня G равны 6^+. При этом переход 935 keV, в согласии с экспериментальными данными, имеет мультипольность $E2$; становится понятным отсутствие переходов с уровня G на все лежащие ниже уровни, кроме уровня $D(4^+)$. β-переход с $E_{\text{гр}} = 530$ keV в Ag^{110} (6^+) на уровень (6^+) должен быть разрешенным. Аномально большое значение $\lg ft$ этого перехода остается непонятным; по-видимому, этот переход является редким случаем разрешенных переходов типа C^{14} и Cd^{114}.

Для γ-переходов, связанных с уровнем возбуждения F (2221 keV), угловая $\gamma - \gamma$-корреляция не изучалась. Тем не менее возможные значения мультипольности и интенсивностей γ-переходов, связанных с этим уровнем, дают основания утверждать, что этот уровень четный со спином 3 или 4. Действительно, на этот уровень следует переход 705 keV с уровня $H(5^+)$; так как мультипольность перехода типа $E2$, $M1$ или $E2 + M1$, то квантовыми характеристиками уровня F могут быть $(3, 4, 5, 6 \text{ и } 7)^+$.

С уровня F наблюдаются сравнительно интенсивные γ-переходы на уровни $D(4^+)$, $C(2^+)$ и $B(2^+)$, причем мультипольность переходов не выше $E2$; следовательно, квантовые характеристики $(5, 6$ и $7)^+$ исключаются и остаются значения 3^+ или 4^+. Эти значения находятся в согласии с тем фактом, что в β-спектре Ag^{110*} не наблюдается β-переходов на уровень F.

2. Баланс интенсивностей по уровням возбуждения Cd^{110}

Для рассмотренной системы переходов между уровнями Cd^{110}, для которых известны относительные интенсивности, наблюдается удовлетворительное согласие в балансе интенсивностей по уровням. Расхождение в балансе интенсивностей по уровням в среднем меньше 5%.

Наибольшее расхождение (~9%) наблюдается у двух уровней: F и G. В случае уровня F вызывает сомнение расположение γ-перехода 677 keV; однако иное расположение этого γ-перехода без введения дополнительных уровней не представляется возможным. Следует отметить, что этот переход наблюдался только в одной работе [8].

Для уровня G нарушение баланса связано, по-видимому, с неточным знанием относительных интенсивностей β-компонент с $E_{\text{гр}} = 87$ и 530 keV.

3. Изомерный переход в Ag^{110}

В соответствии с разрешенным характером β-переходов в Ag^{110} с $E_{\text{гр}} = 2886$ и 2204 keV ($\lg ft$, соответственно, равны 4,7 и 5,1) и тем фактом, что первый β^--переход не дает β—γ-совпадений [26] и, следовательно, идет на основное состояние Cd^{110}, квантовые характеристики основного состояния Ag^{110} должны быть 1^+.

Так как квантовые характеристики Ag^{110*} 6^+, изомерный переход $\mathrm{Ag}^{110*} \to \mathrm{Ag}^{110}$ должен происходить при $|\Delta I| = 5$, без изменения четности.

В спектре конверсионных электронов Ag^{110*} обнаружена только одна группа линий, соответствующая переходу с $h\nu = 116{,}1$ keV [14, 16, 27] и принадлежащая Ag; из наиболее достоверного значения $K/L = 2{,}1 \pm 0{,}1$ [27] (теоретические значения $K/L = 1{,}2$ ($E3$); 3,58 ($M3$); 0,57 ($E4$); 2,09 ($M4$); 0,245 ($E5$) и 1,16 ($M5$) [10]), периода полураспада изомерного состояния Ag^{110*} $T_{1/2} = 253$ дня и относительной интенсивности изомерного перехода, равной 2—5% распадов Ag^{110*} [9, 11, 26], следует, что мультипольность перехода $h\nu = 116{,}1$ keV может быть только типа $M4$. Это означает, что переход $\mathrm{Ag}^{110*} \to \mathrm{Ag}^{110}$ должен происходить с изменением четности и $|\Delta I| = 4$. Таким образом, квантовые характеристики Ag^{110*} и Ag^{110} и мультипольность γ-перехода 116,1 keV приводят к противоречивым результатам.

Это противоречие можно устранить только в том случае, если окажется, что между Ag^{110} и Ag^{110*} существует промежуточный уровень, на который следует переход 116,1 keV. Этот уровень должен иметь квантовые характеристики 2^-; он будет высвечиваться электрическим дипольным переходом в каскаде с $h\nu = 116{,}1$ keV.

Непосредственным указанием на возможность существования такого уровня служит то обстоятельство, что разность энергий Ag^{110*} и Cd^{110}, полученная из данных, относящихся к изомерной ветви, оказывается меньше соответствующей величины, полученной из данных β-ветви распада Ag^{110*}. Действительно, в предположении, что между Ag^{110*} и Ag^{110} происходит переход с энергией 116,1 keV, разность энергий Ag^{110*} и Cd^{110} равна $116{,}1 + 2866 = 2985 \pm 7$ keV. В то же время из каскадов $(\beta\text{-}87) \to (\gamma\text{-}1384) \to (\gamma\text{-}885) \to (\gamma\text{-}656)$ и $(\beta\text{-}530) \to (\gamma\text{-}935) \to (\gamma\text{-}885) \to (\gamma\text{-}656)$ эта разность соответственно равна 3012 ± 5 и 3006 ± 5 keV.

Расхождение, составляющее 20—30 keV, находится за пределами суммарной погрешности (± 12 keV) определения энергий β- и γ-переходов в рассмотренных выше каскадах. Вполне возможно, что существует переход с $h\nu = 20$—30 keV в γ-спектре Ag^{110*}, следующий каскадно за переходом

116,1 keV. Поскольку переход с такой энергией находится в пределах границ *K*-серии рентгеновых лучей Ag и Cd, обнаружение его представляет значительные трудности.

Только в одной работе [28] имеется указание о наличии в γ-спектре Ag^{110} линии с энергией ~20 keV.

4. Изомерный переход в In^{110}

Излучение In^{110} $T_{1/2}$ = 66 мин представлено только β^+-переходом с $E_{гр} = 2250 \pm 20$ keV и γ-переходом с $h\nu = 656$ keV, причем эти переходы находятся в совпадении между собой [20]. Естественно предположить, что β^+-переход следует на уровень $B(2^+)$ Cd^{110}. β^+-переход, по-видимому, разрешенный ($\lg ft = 5{,}4$), следовательно, 66-минутный In^{110} может иметь квантовые характеристики 2^+ или 3^+ (характеристики 1^+ исключаются, так как в этом случае должен наблюдаться β^+-переход на основное состояние Cd^{110} с интенсивностью не меньше интенсивности β^+-перехода с $E_{гр} = 2250$ keV).

В спектре конверсионных электронов 5-часового In^{110} (7^+) обнаружены [20] две линии, которые могут быть идентифицированы как *K*- и *L*-линии перехода с энергией ΔE = 119—121 keV [20, 21]. Точность, с которой известна разность энергий между этими линиями, недостаточна для определения *Z* распадающегося ядра. Мак-Гиннис [21] и Блеуер и др. [20] предположили, что это — изомерный переход In^{110*} (5 час) → In^{110} (66 мин). Если этот переход единственный, то он должен происходить с изменением квантовых характеристик $7^+ \rightarrow (2^+$ или $3^+)$, т. е. должен иметь мультипольность не ниже *E*4.

Для перехода $h\nu = 120$ keV известны $K/L = 4{,}5 \pm 1$ [20] и парциальный период полураспада, полученный из отношения интенсивностей конверсионных линий [20, 21] 120 и 656 keV и равный $T_{1/2} \sim 4 \cdot 10^5 \div 6 \cdot 10^6$ сек. Сопоставление экспериментальных и теоретических (табл. 2) значений K/L и $T_{1/2}$ показывает, что вопрос о мультипольности перехода 120 keV не может быть решен однозначно.

Таблица 2

Теоретические значения K/L и $T_{1/2}$ перехода с $h\nu = 120$ keV в In^{110} при различной мультипольности

	*E*1	*M*1	*E*2	*M*2	*E*3	*M*3	*E*4	*M*4	*E*5	*M*5
K/L	8,0	7,9	4,1	5,8	1,4	3,4	0,49	1,9	0,25	1,1
$T_{1/2}$, сек	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	1,5	20	$1 \cdot 10^{4}$	$7 \cdot 10^{7}$	$9 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$

Экспериментальное значение K/L ближе всего подходит к *E*2, *M*2 и *M*3. Однако при такой мультипольности время жизни изомера не может быть больше 20 сек (*M*3).

По времени жизни изомерный переход следовало бы отнести к *E*4 или *M*4, но при этом получается большое расхождение в экспериментальном и теоретическом значениях K/L. Вполне возможно, что экспериментальное значение K/L имеет бо́льшую погрешность, чем указано в работе [20]. Учитывая четный характер состояний In^{110*} и In^{110}, изомерному переходу следует приписать мультипольность *E*4. Тогда квантовые характеристики In^{110} должны быть 3^+. Не исключена возможность, что переход 120 keV происходит с какого-либо уровня в Cd^{110}. Тогда экспериментальное значение K/L в пределах погрешности соответствует мультипольности $E2 + M1$ или *M*3, а время жизни этого уровня может быть много меньше 5 час и поэтому не проявляется.

5. Возможность β^+-распада и захвата орбитальных электронов в Ag^{110*} и Ag^{110}

Известно два стабильных изобара с массовым числом $A=110$: Pd^{110} и Cd^{110}; естественно возникает вопрос о возможности превращения Ag^{110*} и Ag^{110}, помимо β^--распада, путем β^+-распада и захвата орбитальных электронов.

Из непосредственных масс-спектрометрических измерений [29, 30] разность масс атомов Pd^{110} и Cd^{110} равна $1{,}0\pm0{,}2$ MeV. С другой стороны, из данных β^--распада Ag^{110*} и Ag^{110} следует, что разности масс атомов $Ag^{110*}-Cd^{110}$ и $Ag^{110}-Cd^{110}$ соответственно равны $3{,}009\pm0{,}005$ и $2{,}985\pm0{,}007$ keV. Следовательно, разности масс между обоими изомерами Ag^{110} и Pd^{110} ~2 MeV, т. е. энергетически возможно превращение Ag^{110*} и Ag^{110} в Pd^{110} путем β^+-распада и захвата орбитальных электронов.

В четно-четном ядре Pd^{110}, имеющем в основном состоянии квантовые характеристики 0^+, известно два уровня возбуждения: 374 [12, 24, 31] и 812 keV [24], принадлежащих к типу 2^+. Распад изомера Ag^{110*} на эти уровни Pd^{110} должен быть сильно запрещен из-за большого изменения спина, так как спин Ag^{110*} равен 6. Напротив, распад Ag^{110} на основное состояние и состояния с энергией возбуждения 374 и 812 keV Pd^{110} должен быть разрешенным, так как квантовые характеристики Ag^{110} равны 1^+. При этом должны возникать γ-линии с $h\nu=374$ и 438 keV а также β^+-переходы $E_{\text{гр}}\sim850$, ~470 и ~30 keV.

В предположении разрешенных переходов Ag^{110} на уровни Pd^{110} суммарная функция $f_1=14{,}3$. В то же время в β^--спектре Ag^{110} известны три β^--перехода на уровни Cd^{110}: $0\,(0^+)$, $656\,(2^+)$ и 1476 (2^+) keV, с соответствующими граничными энергиями 2866, 2204 и ~1400 keV.

Исходя из квантовых характеристик уровней возбуждения, на которые следуют эти β^--переходы, все β^--группы должны быть разрешенными. В этом случае суммарная функция $f_2=2{,}25\cdot10^3$. Следовательно, переходы $Ag^{110}\rightarrow Pd^{110}$ должны составлять $\dfrac{f_1}{f_1+f_2}=\dfrac{14{,}3}{2{,}25\cdot10^3+14{,}3}\approx0{,}6\%$ распадов Ag^{110}. При этом больше половины распадов связано с переходами на основное состояние Pd^{110}, а интенсивность γ-линии 374 keV, которая возникает при β^+-распаде и захвате орбитальных электронов в Ag^{110} на возбужденные уровни 374 и 812 keV, должна составлять не более 2% от интенсивности γ-перехода 656 keV при распаде Ag^{110}.

В случае распада Ag^{110*}, в котором изомерный переход составляет 2—5%, интенсивность γ-линии 374 keV должна составлять не больше 0,03% интенсивности линии 656 keV. При такой относительно малой вероятности переходов $Ag^{110}\rightarrow Pd^{110}$ обнаружить их крайне трудно. Прямое исследование β^+- и γ-спектров Ag^{110} крайне затруднено малым периодом полураспада Ag^{110} (24,5 сек). Обнаружение же конверсионных линий, связанных с переходами в Pd^{110}, при исследовании β^--спектра Ag^{110*} невозможно из-за наложения интенсивного β^--спектра Ag^{110*}.

Первая попытка обнаружения рентгеновых лучей, связанных с орбитальным захватом в Ag^{110*}, была сделана в работе Дейча [32]. Никаких рентгеновых лучей в γ-излучении Ag^{110*} не было обнаружено, и автор пришел к выводу, что K-захват не может составлять более чем 3% распада.

Поиски позитронных треков от источника Ag^{110} в камере Вильсона [33] дали верхнюю границу отношений $\beta^+/\beta^-<2\cdot10^{-3}$.

Убедительные результаты, указывающие на отсутствие заметного количества позитронов в Ag^{110*}, получены в опытах с аннигиляцией [34]. Источник Ag^{110*} помещался между двумя кристаллами, находившимися на расстоянии 65 см один от другого. Регистрировались совпадающие по времени импульсы, образованные в кристаллах γ-излучением аннигиляции. Условия опыта практически исключали возможность регистрации каскадных γ-лучей Ag^{110*}. В этих опытах получено отношение $\beta^++e^+/\beta^-=$

$= (4{,}8 \pm 1{,}0)\cdot 10^{-4}$. Результаты работ [33, 34] находятся в хорошем согласии с отношением $\beta^+/\beta^- \sim 3\cdot 10^{-4}$, полученным выше.

Мы попытались обнаружить слабую γ-линию с $h\nu = 374$ keV, которая могла быть связана с переходом Ag$^{110} \to$ Pd^{110}; однако анализ экспериментальных результатов показывает, что если эта линия существует, то ее интенсивность $< 1\%$ интенсивности линии 656 keV. γ-Линию 438 keV в наших опытах наблюдать трудно из-за наложения линии 447 keV, принадлежащей Cd^{110}.

Авторы благодарны В. П. Приходцевой и Ю. В. Хольнову за предоставление возможности исследовать участок γ-спектра Ag^{110*} в области энергий $1{,}5 \div 2{,}0$ MeV на ритроне.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Джелепов Б., Жуковский Н., Кондаков Ю., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 973 (1957); Dželepow B., Zhukovsky N., Nucl. Phys., **6**, 655 (1958).
2. Cork J., Rutldge W., Branyan C., Stoddard A., Childs W., Le Blanc J., Phys. Rev., **80**, 286 (1950).
3. Густова Л., Тимофеева Л., Чубинский О., Ж. эксперим. и теор. физ., **35**, 1317 (1958).
4. Cappeller U., Ganssauge E., Z. Phys., **153**, 592 (1959).
5. Джелепов Б., Жуковский Н., Шестопалова С., Учеваткин И., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 841 (1958). Dželepow B., Zhukovsky N., Shestopalova S., Uchevatkin I., Nucl. Phys., **8**, 250, (1958).
6. Джелепов Б., Приходцева В., Феоктистов А., Хольнов Ю., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1361 (1956).
7. Marmier P., Nucl. Sci. Abstrs, **11**, 350 (1957).
8. Антоньева Н., Башилов А., Кулаковский Е., Ж. эксперим. и теор. физ., **37**, 1497 (1959).
9. Антоньева Н., Башилов А., Джелепов Б., Докл. АН СССР, **77**, 41 (1950).
10. Слив Л., Банд И., Таблицы коэффициентов внутренней конверсии, ч. I., *K*-оболочка.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1956.
11. Siegbahn K., Phys. Rev., **77**, 233 (1950).
12. Temmer G., Heydenburg M., Phys. Rev., **104**, 967 (1956).
13. Taylor H., Friskin W., Phys. Rev., **114**, 127 (1959).
14. Sakai M., Omura H., Momota T., J. Phys. Soc. Japan, **12**, 985 (1957).
15. Boschitz E., Z. Phys., **154**, 90 (1959).
16. Taylor H., Scott S., Phys. Rev., **114**, 121 (1959).
17. Knipper A., Proc. Phys. Soc., **71**, 77 (1958).
18. Rohr K., Birkhoff R., Phys. Rev., **98**, 1266 (1955).
19. Funk E., Jr, Wiedenbeck M., Phys. Rev., **112**, 1247 (1958).
20. Bleuler E., Blue J., Chowdary S., Johnson A., Tendam D., Phys. Rev., **90**, 464 (1953).
21. McGinnis C., Phys. Rev., **81**, 734 (1951).
22. Ewbank W., Nierenberg W., Shugart H., Silsbee H., Phys. Rev., **110**, 595 (1958).
23. Marino L., Ewbank W., Nierenberg W., Shugart H., Silsbee H., Phys. Rev., **111**, 286 (1958).
24. Nordheim L., Rev. Mod. Phys., **23**, 322 (1951).
25. Stelson P., McGowen F., Phys. Rev., **110**, 489 (1958).
26. Tomas R., Jr., Whittaker W., Peacock C., BAPS, I, 2, 86 (1956); Nucl. Sci. Abstrs., **10**, 24 B, 70 (1956).
27. Bashilov A., Nucl. Phys., **1**, 629 (1956/57).
28. Fu-Chung Yu, Lin-Sheng Cheng, Kurbatov J., Phys. Rev., **75**, 1287 (1949).
29. Halsted R., Phys. Rev., **88**, 666 (1952).
30. Dackworth H., Progr. Nucl. Phys., **6**, 138 (1957).
31. Mark H., McClelland C., Goodman G., Phys. Rev., **98**, 1245 (1955).
32. Deutsch M., Phys. Rev., **72**, 527 (1947).
33. Emmerich W., Kurbatov J., Phys. Rev., **75**, 1446 (1949).
34. Mims W., Halban H., Proc. Phys. Soc., London, **64**, 311 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Б. С. ДЖЕЛЕПОВ и Ю. В. ХОЛЬНОВ

γ-СПЕКТР $Eu^{152,154}$ В ИНТЕРВАЛЕ ЭНЕРГИЙ 245÷500 И 1450÷2000 keV

Сложному γ-спектру Eu^{152} и Eu^{154} посвящено много работ, выполненных как с препаратами, представляющими собой смесь указанных изотопов, так и с препаратами, обогащенными одним из них. Подробный обзор работ приведен в диссертации Жуковского [1].

Мы произвели изучение участков γ-спектра 245—500 и 1450—2000 keV при помощи магнитного γ-спектрометра, использующего электроны отдачи — ритрона [2]. Источник представлял собой смесь Eu^{152} и Eu^{154} с суммарной активностью ~800 mCu.

Ранее, в работах [1, 3, 4], при изучении γ-спектра Eu^{152},^{154} применялся тот же самый препарат. Воспользовавшись данными работы [1] о числах γ-квантов 1280 (Eu^{154}) и 1411 (Eu^{152})keV на распад, мы оценили отношение активностей Eu^{154} и Eu^{152}. Оно оказалось равным 0,21±0,03.

Энергии и относительные интенсивности γ-лучей $Eu^{152,154}$

Настоящая работа		Жуковский [1]		Натан и Хультберг [5]	
E_γ, keV	γ	E_γ, keV	I_γ	E_γ, keV	I_γ
245	35±4	—	—	—	—
344	100	344	100	344	100
415±4	10,1±2	440	19±5	411	8±2
450±4	11,4±2			444	17±2
496±10	2,6±1	—	—	—	—
(1480)	(2,3)	—	—	—	—
1526±15	1,2±0,3	—	—	—	—
1610±7	1,6±0,2	—	—	—	—

Результаты наших измерений приведены на рис. 1 и 2 (за вычетом фона) и в таблице, где учтены поправки на поглощение γ-лучей в источнике и окне прибора, а также функция спектральной чувствительности прибора [2].

γ-Линия 245 keV (рис. 1)—сложная, состоит из двух неразрешенных линий — 244,7keV (Eu^{152}) и 248 keV (Eu^{154}). Основной вклад в этот пик вносит γ-линия Eu^{152}. Это следует из работы Бобыкина и Новика [6], исследовавших спектр конверсионных электронов примерно такой же смеси изотопов Eu^{152} и Eu^{154}, как у нас. Интенсивности L-линий переходов 245 keV (Eu^{152}) и 248 keV (Eu^{154}) относятся как 21,1 : 5,9. Оба перехода — типа $E2$. Если учесть небольшое различие коэффициентов конверсии этих переходов на L-оболочке ($\alpha_L = 0{,}0212$ и 0,0228 соответственно), то следует ожидать, что вклад γ-лучей Eu^{152} в указанный пик примерно в 3,8 больше, чем γ-лучей Eu^{154}.

γ-Линия 344 keV служит репером во всех рассматриваемых работах.

γ-Линия с $h\nu = 440$ keV наблюдалась в спектре γ-лучей $Eu^{152,154}$ Жуковским [1]. В то же время в работе [6] обнаружены конверсионные линии, соответствующие γ-переходам 411,23 и 444,23 keV. Такие же γ-лучи наблюдались Натаном и Хультбергом [5] в обогащенном Eu^{152} при исследовании спектра фотоэлектронов. В работе [1] линии 411 и 444 keV не удалось разделить, по-видимому, из-за недостаточной систематической точности измерений в этой области; указанная Жуковским интенсивность γ-линии 440 keV представляет собой суммарную интенсивность двух линий. Наши данные хорошо согласуются с данными Жуковского. Нам кажется, что некоторое расхождение интенсивности линии 444 keV, по нашим данным и по данным Натана и Хультберга [5], объясняется тем, что в [5] фотолинии наблюдаются на большом фоне электронов отдачи и линия *K*-444 не отделена от интенсивной линии *L*-344.

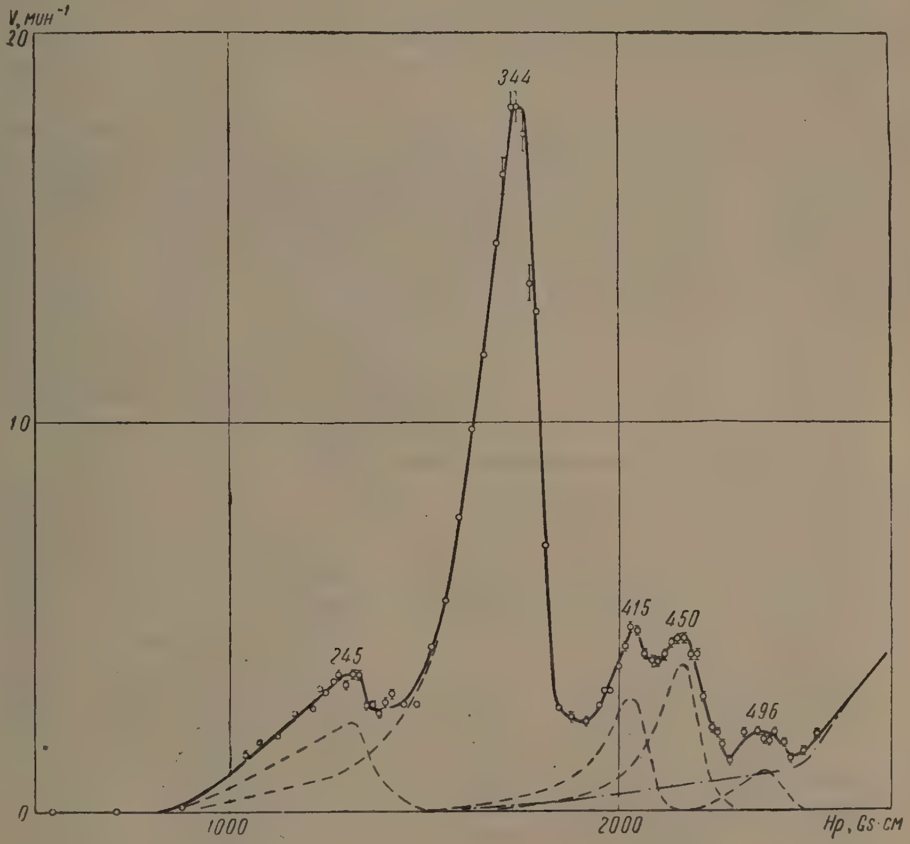


Рис. 1. Спектр электронов отдачи для γ-лучей Eu^{152,154} с энергией от 245 до 500 keV; пунктиром дано разложение спектра на компоненты; штрих-пунктир — левый «хвост» более жестких линий

γ-Линия 496±10 keV ранее не наблюдалась. Соответствующий переход удается разместить между уровнями 1577 и 1088 keV (энергия перехода 489 keV) или, может быть, 1533 и 1050 keV (энергия перехода 483 keV) Eu^{152} (рис. 2,*б*). Других возможностей, если исходить из схем распада Eu^{152} и Eu^{154} (рис. 2,*б* и *в*) [1], нет.

Ввиду того, что разности масс Eu^{152}— Gd^{152} и Eu^{152}— Sm^{152} составляют около 1800 keV, а Eu^{154}— Gd^{154}— около 2000 keV, в то время как наиболее жесткие из изученных на магнитных спектрометрах γ-лучей имеют энергию 1411 keV, мы подробно исследовали участок γ-спектра 1450÷2000 keV. Результаты представлены на рис. 2,*а*. Жесткий спад интенсивной линии 1411 keV (она не приводится на рис. 2, *а* — ее высота соответствует 82 импмин$^{-1}$) изображен пунктиром. Для его определения специально изучался правый «хвост» «чистой» γ-линии 1331 keV Co^{60}. Из рис. 2,*а* отчетливо видно, что экспериментальные точки идут значительно выше этого «хвоста». После вычитания «хвоста» из экспериментальной кривой остаток был разложен на компоненты с использованием стандартных форм линий (тонкие сплошные линии). Отчетливо можно выделить γ-линии 1610±7 и 1526±15 keV.

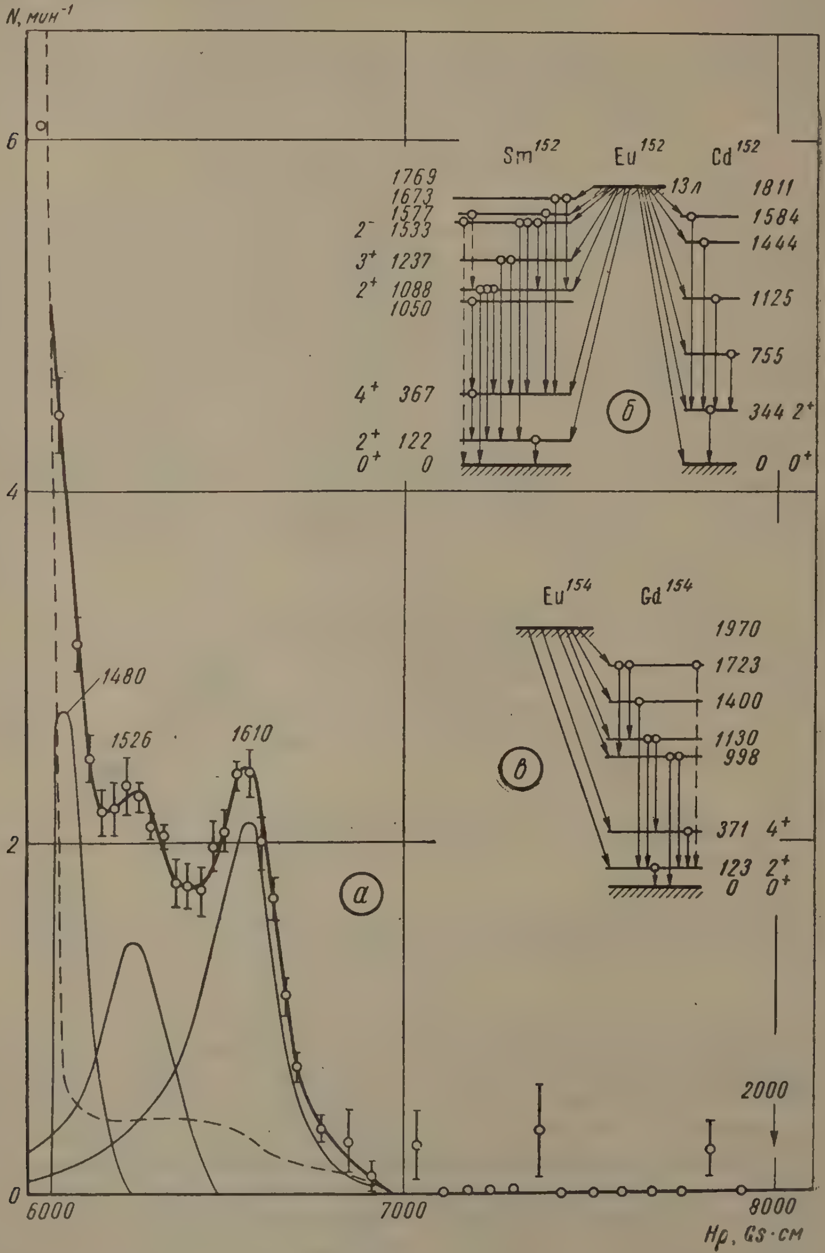


Рис. 2. *а* — Спектр электронов отдачи для γ-лучей с энергией от 1450 до 2000 keV $Eu^{152,154}$; пунктир — правый спад линии 1411 keV; тонкие кривые — разложение спектра на компоненты; жирная кривая — суммарная. *б* — Схема распада Eu^{152} [1]; *в* — схема распада Eu^{154} [1]

γ-Линия с $h\nu = 1600$ keV наблюдалась ранее только Юлиано и Стефенсом [7], которые исследовали γ-спектр разделенного Eu^{154} на сцинтилляционном γ-спектрометре. В указанной работе на рисунке эта линия не приводится, а ее интенсивность дана ориентировочно; поэтому о надежности этого результата работы [7] судить трудно. В пользу того, что указанный переход имеет место в Gd^{154}, свидетельствует не только работа [7], но и наличие уровней (1723 и 123 keV) (рис. 2,*в*) в Gd^{154} [1], с разностью энергий 1600 keV. В то же время этот переход нельзя разместить среди известных уровней Sm^{152} и Gd^{152} (рис. 2,*б*).

γ-Лучи с $h\nu = 1526 \pm 15$ keV не наблюдались ранее; им энергетически может соответствовать прямой переход с уровня 1533 (2^-) Sm^{152} на основной (0^+) (рис. 2,*б*).

После вычитания из экспериментальной кривой γ-линий 1526, 1610 keV и «хвоста» линии 1411 keV остается еще некоторый избыток электронов отдачи в районе 1450—1490 keV. Этот участок спектра находится в районе очень резкого спада линии 1411 keV. Поэтому утверждать, что существуют γ-лучи с $h\nu \approx 1480$ keV, с полной определенностью нельзя.

В интервале 1670÷2000 keV не найдено γ-лучей с интенсивностью, превышающей 0,1 в единицах таблицы ($I_{\gamma\text{-}344} = 100$).

Выражаем благодарность студентам А. Ушаковой и В. Румянцеву за помощь в измерениях.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Жуковский Н. Н., Диссертация.— Радиевый институт им. В. Г. Хлопина АН СССР, Л., 1958.
2. Джелепов Б. С., Жуковский Н. Н., Хольнов Ю. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., **18**, 599 (1954); Джелепов Б. С., Приходцева В. П., Феоктистов А. И., Хольнов Ю. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1361 (1956); Голованов И. Б., Джелепов Б. С., Лебедев Л. С., Приходцева В. П., Хольнов Ю. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 985 (1957).
3. Джелепов Б. С., Жуковский Н. Н., Недовесов В. Г., Щукин Г. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 966 (1957).
4. Dželepow B. S., Zhukovsky N. N., Nucl. Phys., **6**, 655 (1958).
5. Nathan O., Hultberg S., Nucl. Phys., **10**, 118 (1959).
6. Бобыкин Б. В., Новик К. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1556 (1957).
7. Juliano J. O., Stephens F. S., Phys. Rev., **108**, 341 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Б. С. ДЖЕЛЕПОВ и М. А. ДОЛГОБОРОДОВА

РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ γ-ЛУЧЕЙ La^{140}

Мы исследовали резонансное рассеяние γ-лучей La^{140} на Ce^{140}. Схема опыта изображена на рис. 1. Источником γ-лучей служил препарат La^{140} (около 50 mCu), в виде раствора $La(NO_3)_3$ в азотной кислоте.

Ядра Ce^{140} имеют высокий первый уровень возбуждения — 1597 keV. Поэтому естественно было ожидать, что время жизни этого возбужденного состояния мало и можно пользоваться конденсированными источниками. Рассеивателем служили цилиндры из CeO_2 и La_2O_3, имевшие высоту 16 см, диаметр 28,5 см, толщину 1,2 см и вес ~ 3 кг каждый и приблизительно эквивалентные по обычному рассеянию. La_2O_3, из которого был сделан рассеиватель, был свободен от радиоактивных примесей, но CeO_2 содержал примесь ториевых солей и создавал в счетчике некоторый фон, который учитывался. Энергетический спектр этого фона имел максимум в районе линии ThC″ $h\nu = 2615$ keV, но в интересующем нас районе, вблизи от $h\nu = 1597$ keV, фон изменялся совершенно плавно (см. рис. 2). Средний угол рассеяния составлял 81°.

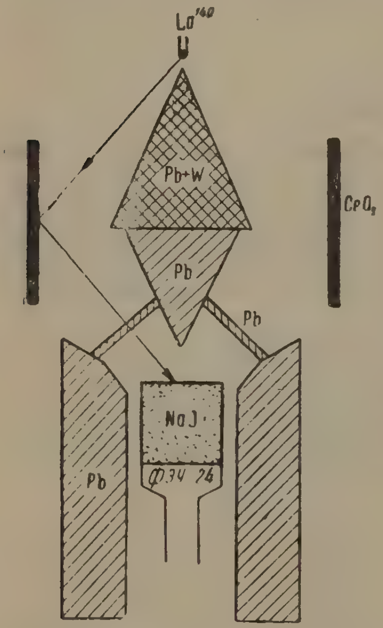


Рис. 1. Схема опыта для исследования резонансного рассеяния

Детектором служил цилиндрический кристалл NaJ(Tl) с размерами 80 × 80 см, соединенный с фотоумножителем ФЭУ-24 и одноканальным амплитудным анализатором импульсов. Полуширина пика полного поглощения для линии 1597 keV составляла 13%. Между кристаллом и рассеивателем помещался слой свинца толщиной 12 мм для уменьшения нагрузки счетной системы от мягких рассеянных лучей.

Было проведено 11 серий измерений, в которых рассеивателем служили поочередно CeO_2 и La_2O_3.

На рис. 2 приведены кривые, относящиеся к одной из серий. На кривых, полученных при рассеянии в CeO_2, всегда отчетливо видны максимумы в районе 1597 keV, которые отсутствуют при рассеянии от La_2O_3 или при измерении фона от цериевого рассеивателя. После вычитания кривых *2* и *3* получаются кривые резонансного рассеяния, подобные самой нижней кривой рис. 2. Кривые резонансного рассеяния для всех 11 серий приведены на рис. 3.

Измерения интенсивности резонансного рассеяния позволяют определить радиационную ширину уровня, который возбуждается при рассеянии. Для этой цели служит формула [1]

$$\bar{\sigma} = \frac{2I^* + 1}{2I_0 + 1}\,\frac{\lambda^2}{4}\,m\Gamma_\gamma, \qquad (1)$$

где $\bar{\sigma}$ — поперечное сечение резонансного рассеяния, усредненное по микроспектру, идущему от источника; I_0 и I^* — спины основного и возбужденного состояний; λ — длина волны рассеивающихся лучей; m — доля микроспектра, приходящаяся на полосу шириной 1 eV в области резонанса; Γ_γ — искомая радиационная ширина уровня (точнее, в формуле (1) должно стоять Γ_γ^2/Γ, где Γ — полная ширина уровня, но $\Gamma_\gamma \approx \Gamma$).

Для рассматриваемого случая $I_0 = 0$; $I^* = 2$; $\lambda = 7{,}8 \cdot 10^{-11}$ см. Таким образом, для нахождения Γ_γ нужно определить $\bar{\sigma}$ и m.

Определение $\bar{\sigma}$

Наблюдающийся на опыте эффект пропорционален $\bar{\sigma}$:

$$A = \frac{N_1 \bar{\sigma}}{4\pi} \sum_n \frac{k(\theta)\,\omega}{r^2}\, \varepsilon e^{-(\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2)}. \qquad (2)$$

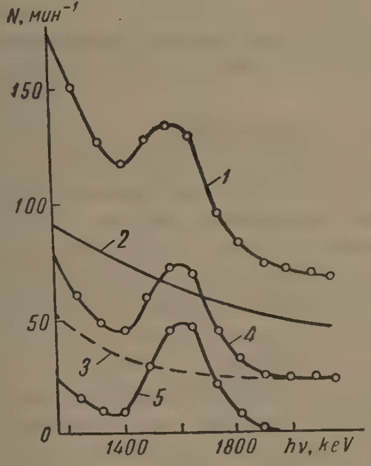


Рис. 2

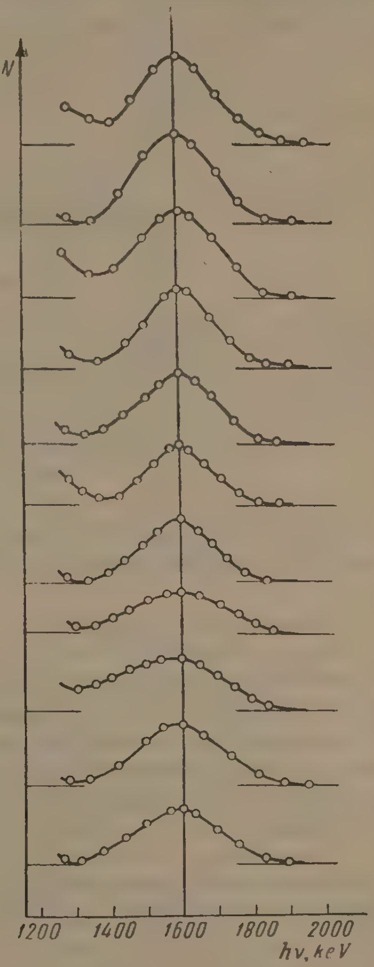


Рис. 3

Рис. 2. Кривая резонансного рассеяния, полученная в одной из серий: *1* — La¹⁴⁰ + CeO₂; *2* — CeO₂ (фон); *3* — La¹⁴⁰ + La₂O₃; *4* — рассеяние от Ce (разность кривых *1* и *2*); *5* — кривая резонансного рассеяния (разность кривых *4* и *3*)

Рис. 3. Кривые резонансного рассеяния для всех 11 серий; по осям — один масштаб для всех кривых; кривые смещены относительно друг друга по оси ординат

Здесь A — число импульсов в секунду в сцинтилляционном счетчике в пике полного поглощения; N_1 — число квантов с $h\nu = 1597$ keV, вылетающих из источника в 1 сек; n — число атомов Ce¹⁴⁰ в рассеивателе; r — расстояние данного атома от источника; ω — телесный угол, под которым виден кристалл из данной точки рассеивателя; ε — эффективность кристалла для γ-лучей 1597 keV (число импульсов в пике полного поглощения в расчете на 1 квант, падающий на заданную поверхность кристалла); $k(\theta)$ — множитель, учитывающий угловую анизотропию резонансного излучения; этот множитель можно рассчитать для различных точек рассеивателя, так как угловое распределение резонансного рассеяния для переходов $0^+ \to 2^+ \to 0^+$ должно следовать формуле:

$$W(\theta) = 1 - 3\cos^2\theta + 4\cos^4\theta.$$

Угловое распределение, описываемое этой формулой, приведено на рис. 4; оно показывает, что для исследования резонансного рассеяния благоприятны углы $\theta \sim 90^\circ$ и 180°. При нашем угле $\theta = 81^\circ$ интенсивность рассеяния тоже больше, чем она была бы при изотропном рассеянии. Для различных точек рассеивателя $k(\theta)$ имеет значения от 1,07 до 1,24; среднее значение $k(\theta) = 1{,}15$ можно вынести из суммы в формуле (2).

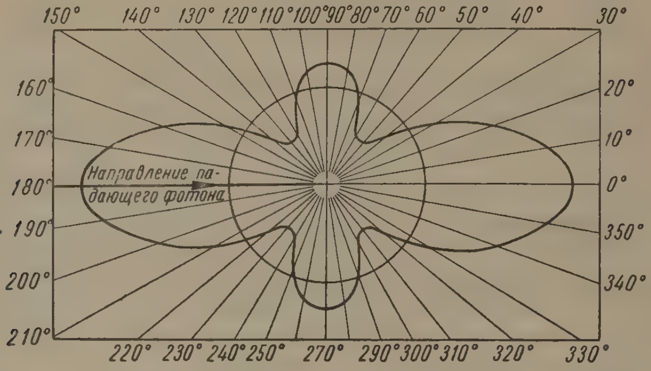


Рис. 4. Угловое распределение резонансно рассеянного излучения для переходов $0^+ \to 2^+ \to 0^+$

Далее в (2) $e^{-(\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2)}$ — множитель, учитывающий ослабление в рассеивателе первичного и рассеянного излучений; μ_1 — коэффициент ослабления первичного излучения в CeO_2; x_1 — путь, проходимый первичным излучением в CeO_2 до данного атома рассеивателя; μ_2 — коэффициент ослабления резонансно рассеянного излучения в CeO_2 (фотоэффект, образование пар и рассеяние, выводящее квант из телесного угла ω); x_2 — путь, проходимый резонансно рассеянным излучением в CeO_2 после рассеяния.

Множитель $e^{-(\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2)}$ также мало отличается от 1 для всех точек рассеивателя. Резонансное рассеяние дает незначительный вклад в коэффициент ослабления μ_1: из дальнейшего видно, что для атома Ce^{140} (88,5% всего Ce) $\bar{\sigma}$ примерно равно 8 миллибарнам, в то время как σ, связанное с фотоэффектом, образованием пар и комптон-эффектом, равно 10,7 барна (эта величина получена интерполированием значений, приведенных в таблице Девиссон [2]). Мы принимаем $\mu_1 = 0{,}083$ см$^{-1}$. При вычислении μ_2 следует учитывать только те процессы, которые выводят квант из телесного угла ω. По нашим расчетам, $\mu_2 = 0{,}080$ см$^{-1}$.

При указанных μ_1 и μ_2 и вытекающих из геометрии опыта значениях x_1 и x_2 поправочный множитель $e^{-(\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2)}$ лежит в пределах $0{,}844 \div 0{,}849$ для различных точек рассеивателя; его среднее значение 0,846 может быть вынесено за знак суммы.

Входящее в сумму (2) произведение $\omega\varepsilon$ изменяется от точки к точке также незначительно, но учесть это изменение расчетным путем трудно, так как, помимо геометрических факторов, определяющих ω, приходится встречаться с такой трудно рассчитываемой величиной, как эффективность кристалла при различных траекториях γ-кванта, проходящего через него. Поэтому произведение $\omega\varepsilon$ определялось экспериментально.

Препарат La^{140}, ослабленный распадом в известное количество раз, или вспомогательный препарат La^{140} в идентичной упаковке помещали в различные точки вместо рассеивателя и измеряли величины B_h:

$$B_h = N_2 (\varepsilon \cdot \omega)_h\,, \tag{3}$$

где B_h — число импульсов в секунду в сцинтилляционном счетчике в пике полного поглощения при расположении вспомогательного препарата на расстоянии h по вертикали от средней точки рассеивателя; N_2 — число γ-квантов 1597 keV, вылетающих из вспомогательного источника в секунду; остальные обозначения прежние. Обозначим через B_0 число импульсов в секунду в пике полного поглощения при расположении вспомогательного источника в середине рассеивателя на его внутренней поверхности; для этой точки расстояние от центра источника $r_0 = 20{,}2$ см.

Поставив в (2) указанные выше значения $k(\theta)$ и $e^{-(\mu_1x_1+\mu_2x_2)}$, можно преобразовать (2) к такому виду:

$$\bar{\sigma} = 4\pi e^{\overline{(\mu_1x_1+\mu_2x_2)}} r_0^2 \cdot \frac{A}{B_0} \cdot \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{1}{\sum\limits_n \left(\frac{r_0}{r_h}\right)^2 \frac{B_0}{B_h}} = 5270 \frac{A}{B_0} \cdot \frac{N_2}{N_1} \left[\sum_n \left(\frac{r_0}{r_h}\right)^2 \cdot \frac{B_0}{B_h} \right]^{-1}. \quad (4)$$

Применение указанного метода имеет следующее преимущество: имея дело с отношением A/B_0, мы можем не входить в рассмотрение всех вопросов, связанных с шириной канала усилителя, с поглощением γ-лучей в оболочке кристалла и в свинцовом экране, закрывающем кристалл, и т. д. и пользоваться непосредственно отношением площадей пиков полного поглощения (ПП) на γ-спектрограммах.

Так как пик полного поглощения не полностью отделяется от комптоновского распределения, мы для определенности вписывали в него гауссовскую кривую с полушириной 13% и ее площадь принимали равной $A_{пп}$ или $B_{0пп}$.

Теперь остается определить $\sum\limits_n$. Ввиду того, что рассеиватель тонкий ($\sim 1{,}2$ см), зависимость $B_h/B_0 = f(h)$ практически одинакова на различных глубинах рассеивателя. Измерения были проведены на двух вертикалях — с внутренней и внешней стороны рассеивателя. Средняя зависимость $B_h/B_0 = f(h)$ приведена на рис. 5. Точность этих измерений невелика, но ввиду слабой зависимости B_h/B_0 от h, рис. 5 все же обеспечивает определение необходимых значений B_h/B_0 с погрешностью 10%.

Разбив рассеиватель на достаточно малые объемы, мы вычислили для каждого из них $(r_0/r_h)^2 \cdot B_0/B_h$ и усреднили все значения. В результате получается:

$$\overline{\left(\frac{r_0}{r_h}\right)^2 \left(\frac{B_0}{B_h}\right)} = 0{,}90$$

и следовательно,

$$\sum_n = 0{,}90n.$$

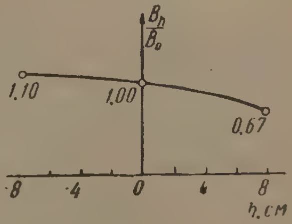


Рис. 5

Таким образом, поправка, учитывающая конечные размеры рассеивателя и его смещение относительно точки B_0, вследствие взаимной компенсации различных факторов составляет всего 10%; возможная погрешность в этом числе составляет также 10%. Мы использовали 2,80 кг CeO$_2$, в которых содержалось 2,03 кг Ce^{140}. Таким образом, в рассеивателе было $n = 8{,}7 \cdot 10^{24}$ атомов Ce^{140}.

Подставляя $\sum\limits_n$ в (3), находим:

$$\bar{\sigma} = 673 \frac{A_{пп}}{B_{0пп}} \cdot \frac{N_2}{N_1} \text{ барн.} \quad (5)$$

Ниже приведены значения $\frac{A_{\text{пп}}}{B_{\text{опп}}} \cdot \frac{N_2}{N_1} \cdot 10^5$ в различных сериях опытов:

$$1{,}31;\quad 0{,}82;\quad 1{,}13;\quad 0{,}93;\quad 1{,}17;\quad 1{,}10;$$
$$1{,}38;\quad 1{,}09;\quad 1{,}26;\quad 1{,}67;\quad 1{,}86.$$

Среднее значение $\frac{A_{\text{пп}}}{B_{\text{опп}}} \cdot \frac{N_2}{N_1}$ составляет $(1{,}25 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-5}$ (приведена вероятная ошибка результата). Подставляя его в (5), получаем $\bar{\sigma} = (8{,}4 \pm 1{,}0)$ миллибарна (погрешность составляется из погрешностей определения $\frac{A_{\text{пп}}}{B_{\text{опп}}} \cdot \frac{N_2}{N_1}$, $\frac{B_h}{B_0}$, $k(\theta)$ и поправки на поглощения).

Величина *m*

Величина m определяется формой микроспектра γ-лучей, идущих от источника, а микроспектр определяется распределением по скоростям атомов Ce^{140} в момент излучения ими кванта $h\nu = 1597$ keV. Вследствие отдачи при β-распаде La^{140} возникает первичное распределение ядер отдачи по скоростям. В дальнейшем оно может изменяться иногда из-за повторной отдачи при излучении γ-квантов, предшествующих $h\nu = 1597$ keV, а иногда из-за столкновений с другими атомами, происходящих до высвечивания этого кванта.

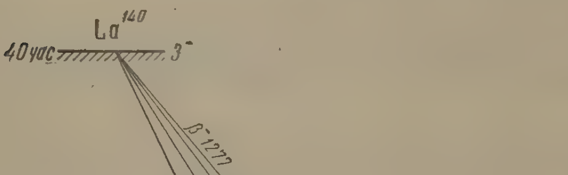


Рис. 6. Схема распада La^{140}.

β-спектр La^{140} состоит из нескольких компонент; граничные энергии и относительные интенсивности мягких компонент известны только грубо ориентировочно. После β-распада с малой энергией происходят различные γ-переходы; при этом хотя границы микроспектров, создаваемых всеми этими каскадами, одинаковы, но форма их различна и все каскады нужно рассматривать раздельно.

Каскады, которые мы учитывали, приведены в таблице, а также на схеме распада La^{140} (рис. 6).

Только жесткая компонента β-спектра не связана с β—γ—γ-каскадом; остальные все связаны с каскадами. Компонента с $E_{\text{гр}} = 1277$ keV имеет интенсивность 16%, но ~4% дают каскад, минующий $h\nu = 1597$ keV.

Имеются, вероятно, и более мягкие компоненты с общей интенсивностью 18% распадов. Какова их энергия и какими γ-лучами они сопровождаются, неизвестно. Поэтому мы присоединили эти 18% к каскаду (β-1385) (γ-328) (γ-486).

Все четыре β-распада La^{140} относятся к первому запрещению, так как при распаде изменяется четность, а спин изменяется не более чем на 1. Таким образом, могут участвовать и фермиевские, и гамов-теллеровские матричные элементы — общим числом до 4.

$\beta-\gamma$-каскады при распаде La^{140}

№ п/п	Граничная энергия β-спектра, keV	Относительная интенсивность β-компоненты, %	Каскад, предшествующий $h\nu=1597$ keV	Относительная интенсивность каскада, %
1	2200	10	β	10
2	1714	17	β (γ-486)	17
3	1385	39+18	β (γ-815)	19
4			β (γ-328) (γ-486)	20+18
5	1277	16	β (γ-923)	9
6			β (γ-436) (γ-486)	3

Точный расчет микроспектра сделать пока невозможно, так как имеются следующие три источника неопределенности.

1. Распределение по скорости ядер отдачи зависит от величины матричных элементов, ответственных за β-распад.

2. Существуют угловые $\beta-\gamma$-, $\beta-\gamma-\gamma$- и $\beta-\gamma-\gamma-\gamma$-корреляции; для La^{140} они не могут быть рассчитаны, так как неизвестны матричные элементы переходов и составы мультипольных смесей.

3. В любом каскаде типа $\beta-\gamma$, $\beta-\gamma-\gamma$ или $\beta-\gamma-\gamma-\gamma$ на одном из этапов промежуточное возбужденное состояние может иметь такое время жизни, что микроспектр будет искажен из-за столкновений.

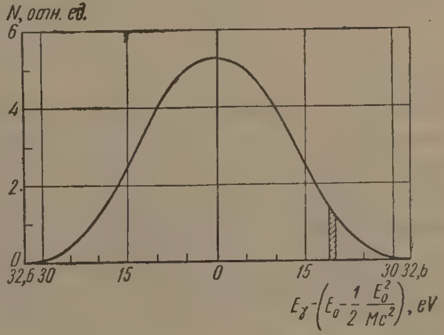


Рис. 7. Микроспектр γ-лучей, падающих на рассеиватель

Мы пользовались при расчетах следующими упрощениями: никаких корреляций нет, все переходы быстрые, и искажений из-за столкновений нет.

А. А. Ткаченко рассчитал форму микроспектра при различных предположениях об относительной величине матричных элементов. Ему удалось показать, что при переходах типа $\Delta I = 1$, да истинный микроспектр должен лежать между микроспектрами, соответствующими разрешенным переходам типа A и S, а при переходах $\Delta I = 0$, да — между микроспектрами, соответствующими разрешенным переходам S и V (более широкие пределы). Для каскадов 1,5 и 6 (см. таблицу) мы проводили микроспектры, средние между A и S, а для каскадов 2, 3 и 4 — средние между A и V. В первом случае погрешность в ординатах не превышает 10%, но во втором может достигать 40%.

В этих условиях мы получили микроспектр, изображенный на рис. 7; для него $m = 0{,}0083$. Вероятную погрешность в m оценить, конечно, трудно. Учитывая усреднение микроспектров, пренебрежение корреляциями и столкновениями, мы считаем, что погрешность в m около 40%, т. е.

$$m = 0{,}008 \pm 0{,}003.$$

Вычисление $T_{1/2}$

Подставляя $\bar{\sigma}$, m, I_0, I^* и λ в фомулу (1), находим:

$$\Gamma_\gamma = 1{,}4 \cdot 10^{-4}\ \text{eV};$$

$$T_{1/2}\ (1597\ \text{keV}) = (3{,}3 \pm 1{,}3) \cdot 10^{-12}\ \text{сек.}$$

Обсуждение результатов

Приведенное выше значение $T_{1/2}$ получено в предположении, что взаимодействие атома отдачи с соседними атомами не изменяет микроспектра. Не ясно, как эти взаимодействия изменяют форму микроспектра и связанную с ней величину m. Можно думать, что эти изменения будут происходить по следующим причинам.

1. Атом Ce^{140} в момент β-распада может быть связан с другими атомами; часть энергии отдачи уйдет на преодоление этих связей; следовательно, микроспектр (рис. 7) «сожмется» и m уменьшится. С другой стороны, наличие связей как бы увеличивает эффективную массу атома и, следовательно, уменьшает потерю энергии из-за отдачи, т. е. смещает микроспектр (рис. 7) по направлению к E_0, что должно увеличивать m.

2. После того, как атом отдачи освободился от молекулярных связей, он испытывает столкновения с другими атомами и растрачивает свою энергию. Это должно приводить к сжатию микроспектра и уменьшению величины m.

Каково совокупное действие этих факторов в начале движения ядра отдачи, неясно. То, что речь должна идти именно о начале движения, очевидно, так как если бы атомы отдачи успевали успокоиться, то m было бы равно нулю и резонансного рассеяния совсем не было бы.

Следует отметить, что некоторую неопределенность в результат вносит также физическое состояние рассеивателя. Свободный и неподвижный атом Ce^{140} должен возбуждаться квантами

$$E_0 + \frac{1}{2}\frac{(E_0)^2}{Mc^2};$$

но атом, входящий в кристаллическую решетку, может возбуждаться и квантами меньшей энергии, вплоть до E_0 (импульс кванта воспринимается всем кристаллом). Это обстоятельство также может повести к увеличению эффективного значения m. Судя по величине найденного нами $T_{1/2}$, указанные эффекты изменяют результат незначительно.

Отметим, что γ—γ-угловая корреляция (γ-486) (γ-1597) оказывается в хорошем соответствии с теоретической угловой корреляцией для переходов типа $3^+ \rightarrow 2^+ \rightarrow 0^+$. Это означает, что за время жизни уровня 1597 keV пространственная ориентация ядра отдачи также не успевает измениться.

Когда наша работа была уже закончена и доложена, мы узнали, что в статье Коллемана [3], посвященной вероятностям перехода в четных ядрах, имеются данные о времени жизни рассматриваемого уровня. Они получены путем наблюдения запаздывающих совпадений (γ-815+923) (γ-1597). Коллеман получил $T_{1/2} = (17 + 14) \cdot 10^{-12}$ сек. Значения $T_{1/2}$ Коллемана и наше значительно расходятся; но погрешности столь велики, что перекрывают это расхождение.

Формулы Вайскопфа — Мошковского для одночастичных переходов дают для нашего случая $T_{1/2} = 0{,}6 \cdot 10^{-12}$ сек. Таким образом, переход 1597 keV оказывается замедленным в шесть раз. Нам не известно ни одного случая замедления разрядки первого уровня типа 2 в четных ядрах [3]. Следует, впрочем, помнить, что уточнение микроспектра может сократить величину замедления.

Цитированная литература

1. Metzger F., Rhys. Rev., 101, 286 (1956).
2. Davisson C., Rev. Mod. Phys., 24, 79 (1952).
3. Colleman C., Nucl. Phys., 7, 488 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Б. С. ДЖЕЛЕПОВ, В. Л. РУМЯНЦЕВ, Ю. В. ХОЛЬНОВ и Г. Е. ЩУКИН

γ-СПЕКТР W^{187}

γ-Излучение W^{187} было исследовано при помощи магнитного γ-спектрометра — ритрона [1]. Проведены три серии измерений с источниками ~1000 mCu.

На рисунке (стр. 312) приведен суммарный (по трем сериям) спектр электронов отдачи. В кривую введены поправки на поглощение γ-лучей в источнике и входном окне прибора. Энергии и относительные интенсивности γ-линий (после учета спектральной чувствительности прибора) приведены в таблице. Разделение спектра на компоненты производилось по приборным формам линий (тонкие линии на рисунке).

Энергии и относительные интенсивности γ-лучей W^{187}

Наши данные		Мюллер и др. [2]	Дюби и др. [3]	
E_γ, keV	I	E_γ, keV	E_γ, keV	I
488	100	479,52	482	100
—	—	—	510	12
558	22,5±1,7	—	552	40
		618,89	621	30
622	31,2±2,5	—	627	15
691	119±7	686,06	686	185
778	22,2±1,5	—	775	20
864±9	1,4±0,3	—	866	12
891±9	1,1±0,3	—	—	—

Если энергии γ-лучей W^{187} определялись в ряде работ [2—6], то интенсивности γ-линии определены только в работе Дюби и др. [3] путем исследования спектра фотоэлектронов, выбиваемых из золотой мишени, находящейся в магнитной линзе. Из таблицы видно, что данные этой работы отличаются от наших на величины, значительно превышающие наши экспериментальные погрешности. Особенно удивительно расхождение почти в 10 раз для интенсивности линии 864 keV и большое расхождение для линий 691 и 558 keV. Авторы работы [3] не приводят погрешностей опыта. По-видимому, в данные Дюби и др. [3] вкрались ошибки, связанные с неправильным учетом спектральной чувствительности прибора (не учитывалось угловое распределение фотоэлектронов).

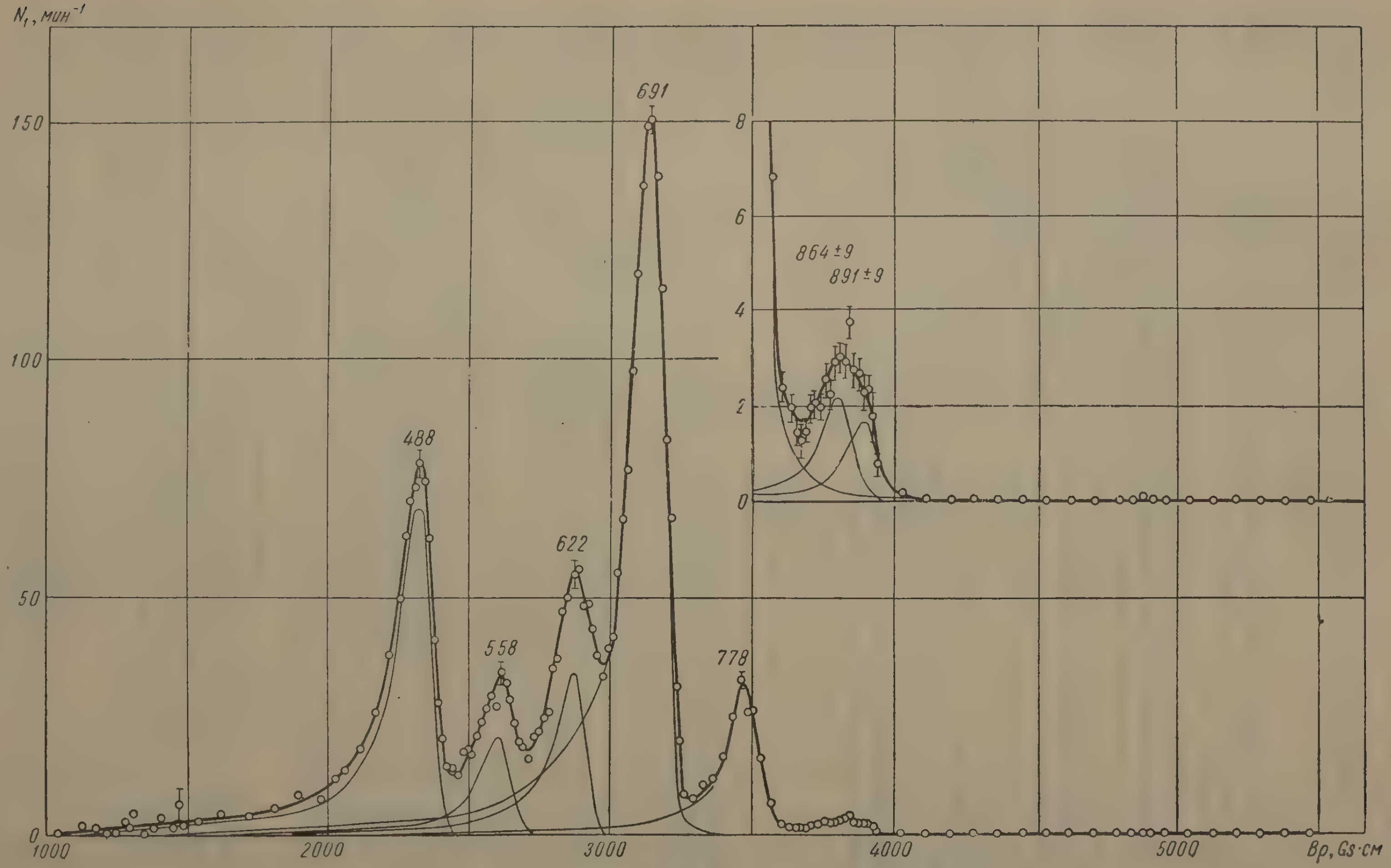
Самая жесткая линия, которой соответствовала, по данным работ [3,4], энергия 866 keV, оказалась двойной. Ее ширина значительно больше ширины приборной линии в этой области. Это обстоятельство можно объяснить наличием γ-лучей с энергией 891±9 keV, ранее не известных.

В области энергий 950÷1350 keV не обнаружено γ-лучей с интенсивностью более 0,3 % от интенсивности $h\nu = 488$ keV.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Джелепов Б. С., Жуковский Н. Н., Хольнов Ю. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 18, 599 (1954); Джелепов Б. С., Приходцева В. П., Феоктистов А. И., Хольнов Ю. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 1361 (1956); Голованов И. Б., Джелепов Б. С., Лебедев Л. С., Приходцева В. П., Хольнов Ю. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 985 (1957).
2. Müller D., Hoyt H., Klein D., Du Mond J., Phys. Rev., 88, 775 (1952).
3. Dubey V. S., Mandeville C. E., Mukerji A., Potnis V. R., Phys. Rev., 106, 785 (1957).
4. Cork J., Brice M., Nester W., Le Blanc J., Martin D., Phys. Rev., 89, 1291 (1953).
5. Sunyar A., Phys. Rev., 90, 259 (1953).
6. Germagnoli E., Malvicini A., Zappa L., Nuovo Cimento, 10, 1388 (1953).



Спектр электронов отдачи, выбиваемых из целлофановой мишени γ-лучами W^{187}

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. И. БАРАНОВСКИЙ и Г. М. ГОРОДИНСКИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ АКТОВ РАСПАДА ЭЛЕКТРОННО-ЗАХВАТНЫХ ПРЕПАРАТОВ ПРИ ПОМОЩИ 4π-СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО СЧЕТЧИКА

Введение

Задача абсолютного счета для изотопов, распадающихся путем электронного захвата, весьма сложна. В этом случае нельзя опираться, как это делается для препаратов, испускающих β- и α-частицы, на тот факт, что каждому акту распада обязательно соответствует испускание этих частиц.

Распад таких изотопов сопровождается весьма разнообразным излучением как электромагнитным (γ-кванты, K-, L- и другое рентгеновское излучение), так и корпускулярным (электроны внутренней конверсии и Оже-электроны). Соотношения, связывающие число актов распада с числом излученных квантов (и электронов), зависят от схемы распада и носят статистический характер.

Наиболее подходящим детектором для определения числа актов распада электронно-захватных препаратов следует считать такой гипотетический прибор, который способен регистрировать с эффективностью, равной единице, в телесном углу 4π все корпускулярное и электромагнитное излучение как жесткое, так и мягкое, включая излучение, обусловленное валентным электроном атома. В этом случае можно было бы с уверенностью сказать, что регистрируется каждый акт распада, ибо любой распад обязательно сопровождается каким-либо излучением. Таким прибором мог бы быть, например, сцинтилляционный счетчик с жидким сцинтиллятором, в котором растворена проба, однако собственные шумы фотоумножителя ограничивают возможность регистрации мягкого излучения с энергией, меньшей 3—4 keV.

Часто используемый для измерения активности электронно-захватных препаратов метод определенного телесного угла [1, 2] дает погрешности 30—40% (до введения поправки на схему распада); чувствительность метода мала.

Более пригоден метод определения активности в 4π-пропорциональном счетчике, наполненном тяжелым благородным газом [3]. В силу особенностей его конструкции измерения проводятся в 2π-геометрии, а недостаточная поглощающая способность тяжелого газа не позволяет регистрировать K-рентгеновское и γ-излучение с эффективностью, близкой к 100%. Это затрудняет абсолютный счет и приводит к погрешностям до 6—8% (в благоприятных случаях).

Ниже описывается метод определения числа актов распада изотопов, претерпевающих электронный захват, основанный на использовании кристалла CsJ (Tl), внутрь которого помещается препарат. Такой счетчик способен регистрировать излучение с энергией, большей 30 keV. Предлагаемый способ учета совпадений различных видов излучения позволяет для элементов с $Z \geqslant 55$ снизить погрешность определения числа актов распада и довести ее до 2—3%.

Конструкция счетчика

В счетчике использовался кристалл CsJ (Tl) диаметром 30 мм и высотой 25 мм. В кристалле (рис. 1) было высверлено углубление диаметром 3 мм и высотой 13 мм. Таким образом, препарат, помещенный на дно канала, оказывался в центре кристалла, что обеспечивает 4π-геометрию счета (эффективный телесный угол, занимаемый отверстием, не превосходит, по-видимому, 1—2% от 4π).

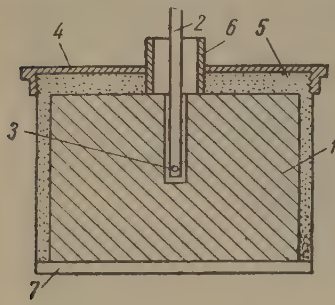


Рис. 1. Кристалл CsJ(Tl) (*1*) с отверстием в центре; в измерительный канал введен контейнер *2* с препаратом *3*; *4* — верхняя крышка; *5* — порошок MgO; *6* — защитный патрубок; *7* — стекло

Для предохранения кристалла от возможных загрязнений активностью изготовлялись специальные «контейнеры», представляющие собой трубочки из алюминиевой фольги 3,4 мг см$^{-2}$, наглухо закрытые с одной стороны. Препарат помещали на дно контейнера (рис. 1), который вводился в измерительный канал кристалла. Для измерений использовались, в основном, препараты нейтронодефицитных изотопов редкоземельных элементов, образующиеся при облучении Та быстрыми протонами. Редкоземельные элементы разделялись хроматографически, капли собирались на алюминиевую фольгу 3,4 мг см$^{-2}$ и высушивались. Часть фольги, на которой находилась капля, размером (7÷10)×(7÷10) мм вырезалась, складывалась и опускалась на дно контейнера.

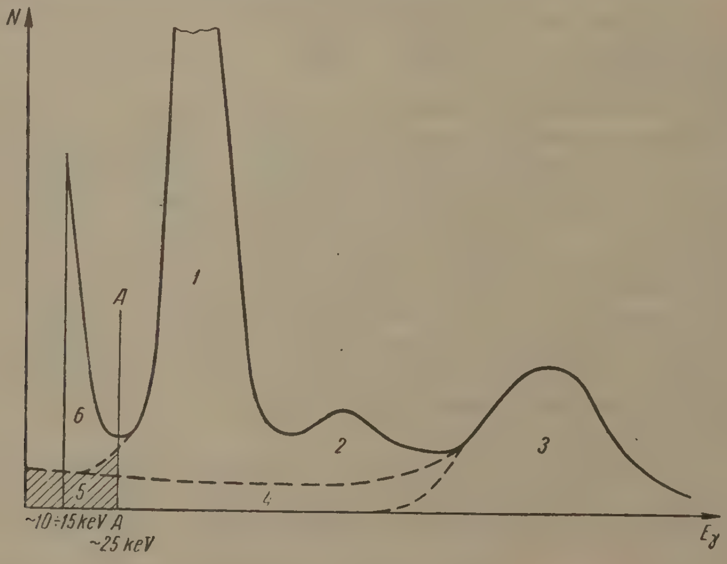


Рис. 2. γ-Спектр Tu^{167}; препарат помещен в центре кристалла: *1* — пик *K*-рентгеновского излучения; *2* — пик совпадений рентгеновского излучения и γ-линии 57 keV; *3* — γ-линия 207 keV (изомерный переход); *4* — комптоновское распределение от линии 207 keV; *5* (заштриховано)—мягкая часть комптоновского распределения и фотопика рентгеновского излучения; *6* — область шумов фотоумножителя; *A* — *A* — уровень амплитудной дискриминации импульсов

При измерении миллиграммовых количеств вещества порошок помещали в небольшую трубочку длиной 3—4 мм, которая, в свою очередь, опускалась на дно контейнера. Опыты показали, что поглощением рентгеновского и γ-излучений в стенках упаковки можно пренебречь. Так, в фольге и стенках контейнера, общей толщиной 10 мг см$^{-2}$ задерживается менее 0,5% K-излучения Tb (45 keV).

Все измерения проводились на автоматизированном одноканальном γ-спектрометре, описание которого дано в работах [4, 5]. Для выполнения измерений описанным методом существенно, чтобы одноканальный дифференциальный дискриминатор работал четко и чтобы имелась возможность быстрого перехода от дифференциального к интегральному счету импульсов.

На рис. 2 представлен γ-спектр препарата Tu^{167}, помещенного внутрь кристалла. Область спектра *6* представляет собой импульсы, обусловленные главным образом шумами фотоумножителя. Часть спектра, лежащая правее линии A — A, включающая в себя рентгеновское K-излучение *1* и более жесткое γ-излучение *2—3*, отделена от области шумов энергетическим интервалом с малой счетностью. Таким образом, при установлении порога дискриминации на линию A — A мы будем осуществлять счет рентгеновского K-излучения и γ-излучения препарата (с энергией $\geqslant 25 \div 30$ keV в случае использования CsJ (Tl)).

Учет совпадений внутри кристалла

В общем виде схему распада $X_Z^A \xrightarrow{e} X_{Z-1}^A$ можно изобразить так, как это сделано на рис. 3. Назовем способ перехода ядра X_Z^A в основное состояние ядра X_{Z-1}^A «каналом». Каждый канал включает в себя:

1) захват орбитального электрона ядром X_Z^A, в результате чего ядро X_{Z-1}^A оказывается в одном из возбужденных (или основном) энергетических состояний (в дальнейшем этот процесс будем называть «переходом на i-й уровень» или просто «i-м переходом»);

2) переход с возбужденного уровня ядра X_{Z-1}^A на основной путем последовательной эмиссии нескольких (в частном случае, одного) γ-квантов.

Уровни ядра X_{Z-1}^A обозначаются индексами i; каждому каналу i-го перехода приписывается индекс l (таким образом, канал имеет два индекса — i и l). Пусть, например, ядро X_{Z-1}^A после захвата электрона оказалось в возбужденном состоянии с индексом $i = 3$. Тогда переход в основное состояние может происходить одним из четырех способов путем одного, двух или трех γ-переходов. Таким образом, переход с $i = 3$ может иметь не более четырех каналов. При этом один и тот же γ-переход (например, между уровнями *3* и *2*) может относиться к разным каналам (на рис. 3 — к каналам с $i = 3$ и $i = 4$). Пусть из общего числа N_0 распадов на уровень i происходит N_i переходов $\left(N_0 = \sum\limits_i N_i\right)$.

Нас интересует соотношение между числом произошедших распадов N_0 и числом распадов, зарегистрированных прибором, $N_{\text{сч}}$:

$$N_{\text{сч}} = \xi N_0 \tag{1}$$

(коэффициент ξ выражает собой вероятность того, что распад изотопа будет зарегистрирован счетчиком).

Рассмотрим канал с индексами i, l. После перехода на i-й уровень ядро «разряжается» путем ряда γ-переходов, каждому из которых припишем индекс m.

Пусть счетчик регистрирует:

1) K-рентгеновское излучение, сопровождающее захват орбитального электрона (K-излучение от захвата);

2) γ-кванты последующего каскада;

3) K-рентгеновские кванты, возникающие при конверсии γ-переходов («K-излучение конверсии»);

4) будут регистрироваться также любые возможные совпадения между излучениями, указанными в пп. 1, 2 и 3.

Обозначим вероятность того, что будет зарегистрировано K-излучение от захвата, через W. Эта величина зависит от доли K-захватов по отношению к общему числу захватов w_K, от выхода флуоресценции K-оболочки (ω_K) и эффективности кристалла по отношению к рентгеновскому излучению атома $Z-1$, p_K.

Очевидно,

$$W = p_K \omega_K w_K.$$

Пусть W_{ilm} — вероятность того, что будет зарегистрирован m-й γ-переход il-го канала. Так как между γ-квантами этого перехода и K-лучами от его конверсии не может быть совпадений, то

$$W_{ilm} = \frac{p_K \omega_K \alpha_{Kilm} + p_{\gamma ilm}}{1+\alpha_{ilm}}, \quad (2)$$

где α_{ilm} и α_{Kilm} — соответственно полный коэффициент конверсии и коэффициент конверсии на K-оболочке от перехода с индексами i, l, m; $p_{\gamma ilm}$ — эффективность кристалла по отношению к γ-квантам перехода i, l, m.

Действительно,

$$N_{Kilm} = \frac{\alpha_{Kilm} N_{ilm}}{1+\alpha_{ilm}}$$

и

$$N_{\gamma ilm} = \frac{N_{ilm}}{1+\alpha_{ilm}},$$

где N_K — число конверсий на K-оболочке; N_γ — число неконвертированных γ-переходов.

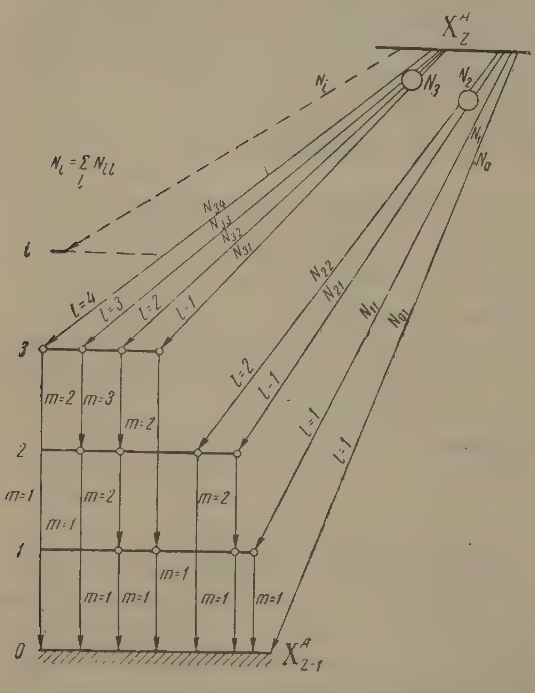


Рис. 3. Обобщенная схема распада $X_Z^A \xrightarrow{e} X_{Z-1}^A$

Число зарегистрированных γ-квантов будет равно $\frac{\gamma N_{ilm}}{1+\alpha_{ilm}}$, конвертированных переходов — $\frac{p_K \omega_K \alpha_{Kilm} N_{ilm}}{1+\alpha_{ilm}}$, а всего

$$N_{ilm}^{\text{сч}} = \frac{p_K \omega_K \alpha_{Kilm} N_{ilm} + p_\gamma N_{ilm}}{1+\alpha_{ilm}}. \quad (3)$$

Выражение для W_{ilm} (2) получается в результате деления обеих частей (3) на N_{ilm}.

Теперь вычислим вероятность W_{il} того, что хотя бы один из переходов i, l, m-го канала будет зарегистрирован счетной установкой. Эта величина равна единице минус вероятность того, что не будет зарегистрирован ни один из m-переходов. Так как все переходы одного канала происходят за время, малое по сравнению с разрешающим временем установки, то они регистрируются как один импульс суммарной амплитуды. Поэтому вероятность отсутствия регистрации равна произведению вероятности типа $(1-W_{ilm})$, каждая из которых представляет собой вероятность того, что данный переход не будет зарегистрирован. Таким образом,

$$W_{il}=1-\prod_{m}(1-W_{ilm}). \tag{4}$$

Захват орбитального электрона тоже входит в канал; излучение сопровождающее его, также практически совпадает во времени с последующими γ-переходами. Значит, вероятность того, что не будет зарегистрирован ни один акт распада через il-й канал, равна

$$(1-W)(1-W_{il}).$$

Это дает для вероятности регистрации канала i, l: $1-(1-W)(1-W_{il})$.

Таким образом, из N_{il} переходов будет зафиксировано

$$N_{il}\,[1-(1-W)(1-W_{il})]=N_{il}-N_{il}\,(1-W)(1-W_{il}) \tag{5}$$

переходов.

Общее число зарегистрированных распадов получим, просуммировав (5) по всем возможным i и l:

$$N_{\text{сч}}=\sum_{i,l}N_{il}-\sum_{il}N_{il}\,(1-W)(1-W_{il})=N_0-(1-W)\sum_{il}N_{il}\,(1-W_{il}) \tag{6}$$

$(1-W)$ вынесено за знак суммы, так как предполагается, что доля K-захватов не зависит от того, на какой уровень происходит переход (это верно в тех случаях, когда энергия распада значительно больше потенциальной энергии K-электрона [6]).

Деля (6) на N_0, получаем

$$\frac{N_{\text{сч}}}{N_0}=\xi=1-(1-W)\sum_{il}\frac{N_{il}}{N_0}\,(1-W_{il})=$$

$$=1-(1-W)\sum_{il}\frac{N_{il}}{N_0}\prod_{m}(1-W_{ilm}), \tag{7}$$

где $W=p_K\omega_K w_K$;

$$W_{ilm}=\frac{p_K\,\omega_K\,\alpha_{Kilm}+p_\gamma}{1+\alpha_{ilm}}\,(i\neq 0);\ \ W_{0lm}\equiv 0 \text{ при } i=0;$$

$$i=0,\,1,\,2,\,\ldots;\ l=1,\,2,\,3,\,\ldots,\,2^{i-1};\ m=1,\,2,\,\ldots,\,i.$$

Определение эффективности кристалла по отношению к γ-излучению

В формулу (7) входят величины $p_\gamma\,(p_K)$, характеризующие эффективность кристалла по отношению к γ-излучению. Для вычисления p_γ необходимо знать коэффициенты поглощения γ-излучения в веществе кристалла. В табл. 1 приводятся значения линейного коэффициента поглощения μ и массового коэффициента поглощения μ/ρ для монокристаллов CsJ и NaJ, вычисленные на основании таблиц, приведенных в работе [7]. Значения μ и μ/ρ приведены для интервала энергий γ-квантов $0{,}05\div 3{,}0$ MeV.

На рис. 4 схематически изображен кристалл, в центре которого помещен источник излучения. Обозначим высоту кристалла через h, радиус — через ρ_0, произвольный радиус, проведенный из центра кристалла под углом ϑ к оси z, через r. Отрезок этого радиуса от центра до пересечения образующей цилиндра с плоскостью основания пусть будет равен r_0. Угол между осью z и радиусом r_0 обозначим через ϑ_0. Очевидны следующие соотношения:

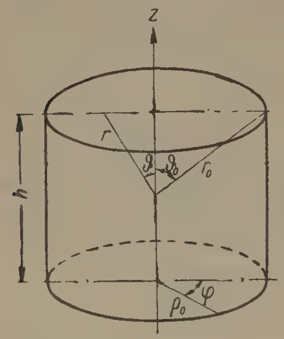


Рис. 4. Иллюстрация к вычислению эффективности кристалла

$$r = \frac{h}{2\cos\vartheta} \quad (0 < \vartheta < \vartheta_0);$$

$$r = \frac{\rho_0}{\sin\vartheta} \quad \left(\vartheta_0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}\right);$$

$$r_0 = \sqrt{\left(\frac{h}{2}\right)^2 + \rho_0^2}.$$

Минимальный путь, проходимый γ-лучами в кристалле, равен $h/2$, максимальный — r_0. Если обозначить через J_0 — интенсивность γ-линии энергии E в телесном углу 4π, через J — интенсивность излучения γ-линии той же энергии, ослабленного кристаллом, и для краткости ввести обозначения $a = \mu\frac{h}{2}$ и $b = \mu\rho_0$, то выражение для J будет иметь вид:

$$J = \frac{J_0}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \left[\int\limits_0^{\vartheta_0} e^{-\frac{a}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta\, d\vartheta + \int\limits_{\vartheta_0}^{\pi/2} e^{-\frac{b}{\sin\vartheta}} \sin\vartheta\, d\vartheta\right] \tag{8}$$

Производя интегрирование по азимуту и определяя долю поглотившегося в кристалле излучения в виде $p_\gamma = \frac{J_0 - J}{J_0}$, получим окончательно

$$p_\gamma = \frac{J_0 - J}{J_0} = 1 - (I_1 + I_2), \tag{9}$$

где

$$I_1 = \int\limits_0^{\vartheta_0} e^{-\frac{a}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta\, d\vartheta; \quad I_2 = \int\limits_{\vartheta_0}^{\pi/2} e^{-\frac{b}{\sin\vartheta}} \sin\vartheta\, d\vartheta. \tag{10}$$

Эти интегралы не решаются в квадратурах, но могут быть вычислены методом численного интегрирования.

На рис. 5 приведена кривая $p_\gamma(E)$ для цилиндрического кристалла CsJ ($h = 2{,}5$ см, $\rho_0 = 1{,}5$ см). Значения μ коэффициентов поглощения взяты

Таблица 1

E_γ, MeV	μ/ρ, см² г⁻¹		μ, см⁻¹		E_γ, MeV	μ/ρ, см² г⁻¹		μ, см⁻¹	
	CsJ	NaJ	CsJ	NaJ		CsJ	NaJ	CsJ	NaJ
0,05	12,82	10,3	57,7	36,7	0,50	0,0961	0,0936	0,432	0,343
0,06	7,86	6,34	35,4	23,3	0,60	0,0825	0,0813	0,371	0,298
0,08	3,65	2,96	16,4	10,9	0,80	0,0670	0,067	0,302	0,246
0,10	2,02	1,65	9,08	5,9	1,00	0,058	0,058	0,261	0,213
0,15	0,712	0,603	3,23	2,21	1,50	0,0467	0,047	0,208	0,172
0,20	0,376	0,326	1,69	1,19	2,00	0,0407	0,041	0,183	0,150
0,30	0,180	0,165	0,808	0,59	3,00	0,0364	0,036	0,0164	0,132
0,40	0,122	0,116	0,547	0,414					

из табл. 1. Эффективность p_γ была вычислена в предположении, что кристалл йодистого цезия имеет сферическую форму, причем радиус R выбран таким, чтобы объем сферы был равен объему цилиндрического кристалла.

В этом случае имеем

$$p_\gamma = \frac{J_0 - J}{J_0} = 1 - e^{-\mu R}, \tag{11}$$

где

$$R = \left(\frac{3\rho_0^2 h}{4}\right)^{1/3}.$$

Результаты, полученные по формуле (11) и вычисленные по (9)—(10), для принятых нами размеров кристалла практически совпадают, так что кривые рис. 5, построенные в соответствии с выражениями (9) и (11), сливаются.

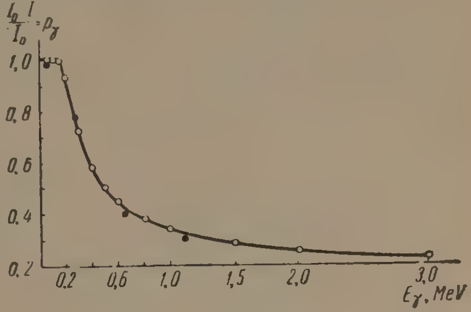


Рис. 5. Кривая эффективности кристалла CsJ(Tl). Черные точки — экспериментальные

Была произведена экспериментальная проверка расчетной кривой $p_\gamma(E)$ для $E = 72$, 282, 661 и 1120 keV. Активности соответствующих препаратов — Hg^{203}, Cs^{137} и Zn^{65} — определялись методом абсолютного β-счета с погрешностью 1—2%. Результаты показаны на рис. 5 черными точками. В связи с тем, что препараты, испускающие указанные линии, являются β-излучателями (а не K-захватчиками), совпадения во времени рентгеновского и γ-излучения не происходит (например, в Hg^{203} рентгеновское излучение 72 keV не совпадает с γ-излучением 282 keV). Поэтому при экспериментальном определении p_γ вкрадывается дополнительная ошибка вследствие неучета той части комптоновского распределения, которая лежит ниже уровня дискриминации (участок спектра *5* на рис. 2). Видимо, это и явилось причиной того, что экспериментальные точки 661 и 1120 keV лежат ниже теоретической кривой.

Анализ формулы (7)

Рассмотрим сначала выражение (7) в применении к изотопам, у которых энергия распада значительно больше потенциальной энергии K-электрона. В этом случае для ядер с $Z > 55$ величины ω_K и w_K приближенно равны 0,9, так что их произведение $\omega_K w_K \approx 0{,}8$. Отсюда $\xi \approx$ $\approx 1 - 0{,}2 \sum_{il} \frac{N_{il}}{N_0} \prod_m (1 - W_{ilm})$. Так как $W_{ilm} \leqslant 1$, то ξ заведомо лежит в пределах $0{,}8 \leqslant \xi \leqslant 1{,}0$. Если в результате радиоактивного распада ядро оказывается в одном из возбужденных состояний, то происходит испускание одного или нескольких последовательных γ-квантов. Возьмем крайний случай, когда после электронного захвата ядро X^A_{Z-1} переходит из i-го в основное состояние путем только одного γ-перехода. Тогда W_{ilm} (для $E_\gamma = 400 \div 700$ keV) имеет порядок величины 0,5, т. е. $\xi \approx$ $\approx 0{,}9 \div 1{,}0$.

Таким образом, зная, что энергия распада велика (и что число захватов на основной уровень мало или равно нулю), можно произвести переход от числа сосчитанных импульсов к числу распадов с точностью около $\pm 5\%$, принимая $\xi = 0{,}95$.

Дело обстоит гораздо лучше, если известна (хотя бы приближенно) схема распада изотопа. Для примера приведены расчеты для трех изотопов: Hf^{175}, Yb^{169} и Eu^{147} (см. схемы распада — рис. 6—8 и табл. 2) (p_K всюду принята равной 1).

В случае Yb^{169} сделано допущение, что после e-захвата переход с i-го на основной уровень происходит путем минимального числа γ-переходов (что приводит к явному занижению величины ξ). Для Eu^{147} величина ξ рассчитана при различных значениях величин N_{il} и α_{Kilm}. Как видно, ξ изменяется при этом в пределах одного процента.

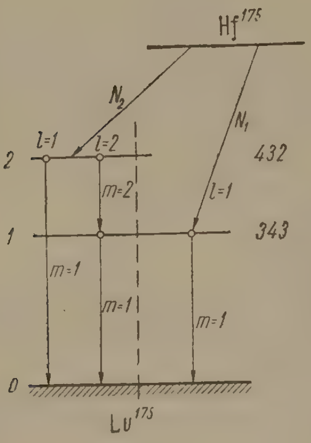


Рис. 6

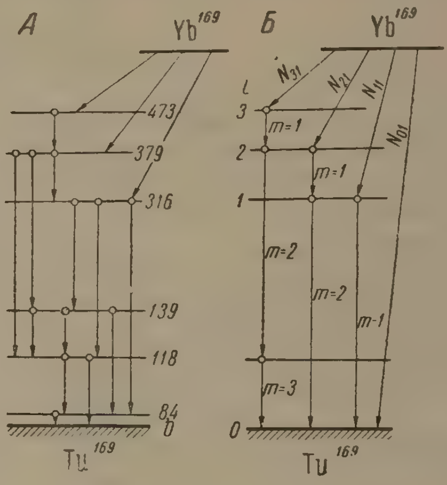


Рис. 7

Рис. 6. Схема распада Hf^{175}

Рис. 7. Схема распада: *А* — Yb^{169}; *Б* — Yb^{169}, принятая для определения коэффициента ξ

Во всех приведенных случаях $\xi = 0{,}94 \div 0{,}97$, несмотря на то, что схемы распада этих изотопов совершенно различны. Общее у них только одно: наличие возбужденных состояний и малое число захватов на основной уровень.

Несколько иначе обстоит дело, если энергия распада сравнима с потенциальной энергией K-электрона. В этом случае доля K-захватов по отношению к общему числу захватов варьируется от изотопа к изотопу в зависимости от энергии распада. Доля захватов на основной уровень обычно велика и может достигать 100%. Пример — распад ядра Er^{165}: захват происходит целиком на основной уровень, отношение $L/K = 1{,}2$ [8]. Для этого ядра $\xi = 0{,}42$. Для таких изотопов отношение L/K при захвате на различные уровни может быть неодинаковым, что следует учитывать при расчетах.

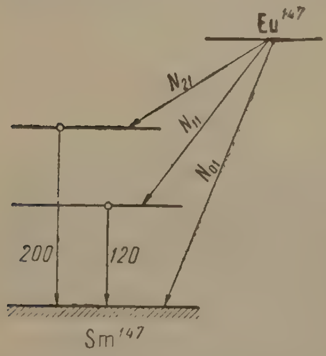


Рис. 8. Схема распада Eu^{147}

Возникает вопрос: нельзя ли дополнительно измерять L-излучение, сопровождающее электронный захват и внутреннюю конверсию γ-квантов? Это можно сделать хотя бы при помощи кристалла NaJ(Tl) (для $Z > 55$). Действительно, не говоря уже об изотопах, у которых захват с L-оболочки имеет значительную вероятность, испускание рентгеновского K-кванта приводит к образованию вакансии в L-оболочке. Но выход флуоресценции для L-излучения мал ($0{,}1 \div 0{,}2$ в области $Z > 55$) [9]; поэтому учет L-излучения не может внести существенных уточнений по сравнению с описанным методом.

Кристалл NaJ (Tl) может быть использован для измерения активности электронно-захватных препаратов с $Z < 55$ (с энергией K-рентгеновских

Таблица 2

Изотоп	ω_K	w_K	i	$\frac{N_i}{N_0}$	I	$\frac{N_{il}}{N_i}$	m	α_{Kilm}	α_{jlm}	$p_{\gamma ilm}$	ξ
Hf^{175}	0,935	0,88	1	0,86	1	1	1	0,105	0,13	0,62	0,94
					1	0,12	1	0,061	0,07	0,52	
			2	0,14	2	0,88	1	0,105	0,13	0,62	
							2	2,2	2,7	1	
							—	—	—	—	
Yb^{169}	0,93	0,88	0	0,08	1	1	1	0,06	0,07	0,67	0,97
			1	0,19	1	1	1	0	0,2	1	
			2	0,62	1	1	2	0,06	0,07	0,67	
							1	2,4	2,9	1	
			3	0,11	1	1	2	0,08	0,09	0,77	
							3	2	2,3	1	
Eu^{147}	0,9	0,89	0	0,16	1	1	—	—	—	—	0,955
			1	0,48	1	1	1	1,34	1,54	1	
			2	0,36	1	1	1	0,195	0,24	0,935	
Eu^{147}	0,9	0,89	0	0,16	1	1	—	—	—	—	0,946
			1	0,36	1	1	1	1,34	1,54	1	
			2	0,48	1	1	1	0,195	0,24	0,935	
Eu^{147}	0,9	0,89	0	0,18	1	1	—	—	—	—	0,942
			1	0,47	1	1	1	1,34	1,54	1	
			2	0,35	1	1	1	0,195	0,24	0,935	
Eu^{147}	0,9	0,89	0	0,16	1	1	—	—	—	—	0,945
			1	0,48	1	1	1	0,88	1,02	1	
			2	0,36	1	1	1	0,16	0,202	0,935	

квантов$\sim 10 \div 30$ keV). Неудобство заключается в большой гигроскопичности NaJ, из-за которой при работе с NaJ с высверленным каналом приходится принимать меры предосторожности против контакта открытой поверхности кристалла с воздухом.

Таким образом, по точности определения абсолютной активности электронно-захватных препаратов в 4π-сцинтилляционном счетчике все изотопы грубо можно разбить на два класса.

1. Изотопы с энергией распада, значительно превышающей потенциальную энергию K-электрона, и с малой долей распадов на основной уровень. Для таких изотопов, даже не зная схемы распада, можно считать $\xi = 0{,}95 \pm 0{,}05$. Учет схемы распада снижает погрешность в определении до $\pm 1 \div 2\%$. Как видно, описанная установка при измерениях активности изотопов первого класса регистрирует более 95% всех актов распада, т. е. по своим свойствам приближается к упомянутому ранее гипотетическому прибору.

2. Изотопы с малой энергией распада и с большой долей распадов на основное состояние ядра — продукта. Здесь точность определения ξ зависит от знания элементов схемы распада изотопа. Однако описанная методика и в этом случае имеет большие преимущества по сравнению с приборами, где используются газовые счетчики и измерения производятся в определенном телесном углу, меньшем 4π.

Определение ξ для случая изомерного перехода

Рассмотрим случай, когда один из возбужденных уровней, через которые идет распад ядра,— изомерный. Если время жизни изомерного уровня τ' значительно превосходит разрешающее время сцинтилляционной установки τ, то излучение, сопровождающее последующий изомерный переход, не совпадает с излучением, возникающим при распаде на изомерный уровень. Переход на него может осуществляться как непосредственно при электронном захвате, так и через более высокие возбужденны уровни. Пусть N_0' распадов из общего числа N_0 идет через изомерный уровень, а N_0'' минует его ($N_0 = N_0' + N_0''$). Для каждой из этих групп переходов можно вычислить свое значение ξ

$$\left(\xi' = \frac{N'_{\text{сч}}}{N_0'};\ \xi'' = \frac{N''_{\text{сч}}}{N_0''}\right),$$

причем для первой группы за основной уровень следует принять рассматриваемый изомерный уровень. Переходы с изомерного уровня на основной также будут регистрироваться кристаллом с некоторой вероятностью, определяемой коэффициентом $\xi_{\text{ип}}$, которую легко получить из формулы (7), учитывая, что в данном случае отсутствует рентгеновское излучение от K-захвата:

$$\frac{N_{\text{ип}}^{\text{сч}}}{N_{\text{ип}}} = \xi_{\text{ип}} = 1 - \sum_{il} \frac{N_{il}^{\text{ип}}}{N_{\text{ип}}} \prod_m (1 - W_{ilm}), \tag{12}$$

где $N_{\text{ип}}$ — общее число переходов с изомерного уровня (очевидно, $N_{\text{ип}} = N_0'$); $N_{il}^{\text{ип}}$ — число переходов с изомерного на один из нижних уровней (с индексом i), сопровождаемых распадом через канал с индексом l. Выражение для W_{ilm} раскрыто в формуле (7).

Общее число зарегистрированных переходов равно

$$N_{\text{сч}} = N_0'\xi' + N_0''\xi'' + N_{\text{ип}}\xi_{\text{ип}} = N_0'\xi' + N_0'\xi_{\text{ип}} + N_0''\xi''. \tag{13}$$

Поделив обе части уравнения (13) на N_0 и вводя обозначение $\xi_0 = \frac{N_{\text{сч}}}{N_0}$, получим:

$$\xi_0 = \frac{N_0'}{N_0}(\xi' + \xi_{\text{ип}}) + \frac{N_0''}{N_0}\xi''. \tag{14}$$

Если точное определение величин ξ', ξ'' и $\xi_{\text{ип}}$ затруднено, но видно, что они одного порядка, то можно применить формулу, получающуюся из (14) подстановкой $\xi' = \xi'' = \xi_{\text{ип}} = \xi$.

$$\xi_0 = \left(\frac{2N_0'}{N_0} + \frac{N_0''}{N_0}\right)\xi = \left(1 + \frac{N_0'}{N_0}\right)\xi.$$

Если $N'_0 = N_0$ (все распады идут через изомерный уровень), то $\xi_0 = 2\,\xi$.

Все приведенные рассуждения верны для случая, когда время жизни изомерного уровня мало по сравнению с периодом полураспада материнского изотопа и когда уже наступило радиоактивное равновесие. В противном случае следует учесть законы накопления и распада радиоактивных веществ, генетически связанных между собой.

Если время жизни изомерного уровня по порядку величины совпадает с разрешающим временем сцинтилляционной установки, то использование приведенных формул недопустимо. Так как время жизни уровня, как правило, известно с малой точностью, а разрешающее время установки не является строго постоянной величиной, а зависит от конкретных условий измерений, то оценка вероятностей совпадений оказывается затруднительной. В таких случаях целесообразно искусственно увеличить разрешающее время установки на столько, чтобы имело место соотношение: $\tau' \ll \tau$, при котором использование формулы (7) становится законным. Простейшим способом увеличения τ является увеличение сопротивления нагрузки в анодной цепи фотоумножителя. Возможно также шунтировать

од фотоумножителя небольшой емкостью (этот способ приводит к умень-
ению амплитуды импульса). Указанными методами можно увеличить
на 2÷3 порядка величины. В соответствии с увеличением τ следует огра-
ичить допустимые загрузки прибора.

Выводы

Сцинтилляционный 4π-счетчик обладает следующими основными досто-
нствами при использовании его для определения числа актов распада
ектронно-захватных препаратов.

1. Высокая эффективность регистрации рентгеновского и γ-излучения
широком интервале энергий γ-лучей.

2. Высокая чувствительность: возможно измерение активностей до
$)^{-10}$ Cu со статистической точностью ∼±5%.

3. Высокая точность определения числа актов распада: от ±1% до
-5%, в зависимости от конкретных условий измерений и характерных
собенностей схемы распада.

4. Простота эксплуатации установки.

Авторы выражают благодарность А. Н. Мурину и Б. К. Преображен-
кому за обсуждение результатов.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Цитированная литература

. Lyon W. S., Phys. Rev., **87**, 1126 (1952).
. Кузнецова М. Я., Мехедов В. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1020 (1957).
. Константинов А. А., Приборы и техника эксперимента, *1*, 67 (1959).
. Городинский Г. М., Кочеванов В. Н., Приборы и техника эксперимента, *4*, 81 (1959).
. Городинский Г. М., Мурин А. Н., Покровский В. Н., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1004 (1957).
. Джелепов Б. С., Зырянова Л. Н., Влияние электрического поля атома на бета-распад.— Изв. АН СССР, Москва, Ленинград, 1956.
. Бета- и гамма-спектроскопия. Под редакцией К. Зигбана.— Гос. изд. физико-матем. лит-ры, Москва, 1959.
. Григорьев О. И., Кузнецов Б. С., Шиманская Н. С., Ютландов И. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 850 (1958).
. Джелепов Б. С., Зырянова Л. Н., Влияние электрического поля атома на бета-распад.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1956; Robinson B. L., Fink R. W., Rev. Mod. Phys., **27**, 424 (1955); Бета и гамма-спектроскопия. Под редакцией К. Зигбана.— Гос. изд. физико-матем. лит-ры, М., 1959; Lazar N. M., Lyon W. S., O. R. N. L. — 2430. Physics and Mathematics. Physics Division. Semmiannual Progress Report for period ending, 44.— September 10, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. П. ГРИГОРЬЕВ и М. П. АВОТИНА

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ НЕАКСИАЛЬНЫХ ЯДЕР С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

I. Теория

Созданная Бором и Моттельсоном [1] теория деформированных ядер оказалась весьма плодотворной для объяснения ряда закономерностей спектров энергетических уровней ядер, расположенных в областях $150<A<190$ и $A>222$. Основанная на довольно простых модельных представлениях, эта теория позволяет с удивительной точностью определять энергии уровней ротационных полос, построенных как на основном состоянии ядра, так и на других неротационных уровнях [2—5]. Теория хорошо согласуется с опытом для деформированных ядер. Путем сравнительно простых вычислений можно определить отношение вероятностей для $E2$- или $E1$-переходов с какого-либо уровня с известными I и K на уровни одной ротационной полосы. Во многих случаях наблюдается удовлетворительное согласие предсказаний теории с опытными данными.

Теория не согласуется с опытом на краях области деформированных ядер. В спектрах Sm^{152}, Gd^{154}, Os^{186}, Os^{188} и Os^{190} наблюдается заметное отступление от предсказаний теории, причем ротационный характер этих спектров не вызывает сомнения [2].

Давыдовым, Филипповым и Ростовским [6—9] были рассмотрены ротационные уровни четно-четных ядер в предположении, что ядра имеют равновесную форму, не обладающую осевой симметрией. Параметром поперечной деформации ядра является угол γ, который может меняться от 0 до 60°. При $\gamma = 0°$ и 60° ядро обладает осевой симметрией; при $\gamma = 30$ наблюдается наибольшее отклонение от формы ядра как эллипсоида вращения. Ниже приведены относительные величины осей эллипсоида в зависимости от γ при параметре деформации $\beta = 0,3$.

γ	R_1	R_2	R_3
0	1,189	0,906	0,906
10	1,183	0,935	0,879
20	1,177	0,967	0,857
30	1,163	1,000	0,837

В ряде работ [7, 10, 11 и др.] делается попытка показать, что потенциальная энергия имеет минимум при отклонении ядра от аксиально симметричной формы, если в нем имеется несколько нуклонов сверх заполненных оболочек. Это удается показать лишь при некоторых предположениях

1. Уровни неаксиальных ядер

Помимо уровней с полным моментом количества движения 0^+, 2^+, 4^+ 6^+ и т. д. теория неаксиальных ядер дает еще целый ряд ротационных уровней с четными и нечетными спинами, которые не охватываются теорией Бора — Моттельсона. Эти уровни авторы [6—9] назвали аномальными в отличие от уровней основной вращательной полосы: 0^+, 2^+, 4^+ и т. д

Отношение энергий уровней [основной полосы отличается от отно-ения 1 : 3,3 : 7 : 12. . ., найденного для ротационных уровней аксиаль-ых четно-четных ядер. Только в предельных случаях $\gamma = 0°$ и $\gamma = 60°$ олучается указанное соотношение.]

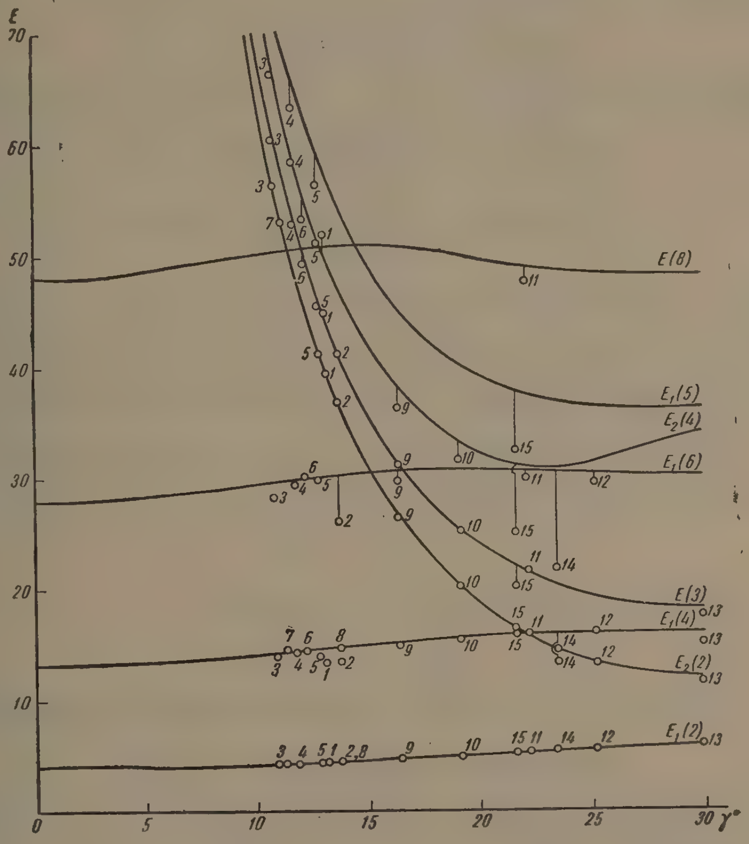


Рис. 1. Зависимость энергий в единицах $\frac{\hbar^2}{4B\beta^2}$ от γ по теории неаксиальных ядер и сравнение их с экспериментальными данными: *1* — Sm^{152}; *2* — Gd^{154}; *3* — Gd^{156}; *4* — Dy^{160}; *5* — Er^{166}; *6* — Er^{168}; *7* — W^{182}; *8* — W^{184}; *9* — Os^{186}; *10* — Os^{188}; *11* — Os^{190}; *12* — Os^{192}; *13* — Pt^{192}; *14* — Hg^{198}; *15* — Mg^{24}

Давыдовым и Филипповым [6] были получены формулы для определения энергий уровней в зависимости от γ. Энергия в формулах выражена в единицах $\frac{\hbar^2}{4B\beta^2}$, где B — инерционный параметр; β — параметр деформации. Приводим формулы для уровней со спинами 2^+, 5^+ (их по два) и 3^+:

$$E_{1,2}(2) = \frac{9}{\sin^2(3\gamma)}\cdot\left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{8}{9}\sin^2(3\gamma)}\right]; \tag{1}$$

$$E_{1,2}(5) = \frac{1}{\sin^2(3\gamma)}\left[45 \pm 9\sqrt{9 - 8\sin^2(3\gamma)}\right]; \tag{2}$$

$$E(3) = \frac{18}{\sin^2(3\gamma)}. \tag{3}$$

Энергии уровней со спинами 4^+, 6^+, 8^+ определяются как корни уравнений 3-й, 4-й и 5-й степеней, соответственно:

$$E^3 - \frac{90\,E^2}{\sin^2(3\gamma)} + \frac{48\,[27 + 26\sin^2(3\gamma)]\,\varepsilon}{[\sin^2(3\gamma)]^2} - \frac{640\,[27 + 7\sin^2(3\gamma)]}{[\sin^2(3\gamma)]^2} = 0; \tag{4}$$

$$E^4 - \frac{252\,E^3}{\sin^2(3\gamma)} + \frac{1764\,[9 + 4\sin^2(3\gamma)]\,E^2}{[\sin^2(3\gamma)]^2} - \frac{2592\,[81 + 235\sin^2(3\gamma) + 24\sin^4(3\gamma)]\,E}{[\sin^2(3\gamma)]^3} + \frac{36288\,[162 + 163\sin^2(3\gamma)]}{[\sin^2(3\gamma)]^3} = 0; \tag{5}$$

$$E^5 - \frac{540\,E^4}{\sin^2(3\gamma)} + \frac{108\,[819 + 232\sin^2(3\gamma)]\,E^3}{[\sin^2(3\gamma)]^2} - \frac{864\,[5535 + 7362\sin^2(3\gamma) + 452\sin^4(3\gamma)]\,E^2}{[\sin^2(3\gamma)]^3} + \frac{248832\,[243 + 1413\sin^2(3\gamma) + 599\sin^4(3\gamma)]\,E}{[\sin^2(3\gamma)]^4} - \frac{17915904\,[162 + 363\sin^2(3\gamma) + 50\sin^4(3\gamma)]}{[\sin^2(3\gamma)]^4} = 0. \tag{6}$$

На рис. 1 энергии уровней в зависимости от γ нанесены сплошными линиями.

Величина γ, определяющая степень отклонения ядра от аксиальной формы, наиболее просто может быть определена из отношения энергий двух уровней с моментом $I = 2$.

Связь одночастчного движения в ядре с коллективным может быть учтена введением поправок на неадиабатичность. В теории Бора — Моттельсона поправочный член имеет вид

$$BI^2\,(I + 1)^2. \tag{7}$$

По теории Давыдова выполнение равенства

$$E_1(2) = E(3) - E_2(2) \tag{8}$$

служит указанием на возможность адиабатического приближения.

2. Вероятности переходов между уровнями

Для аксиально-симметричных ядер можно определить отношение вероятностей электрических переходов на ротационные уровни одной полосы [5] (правила Алага).

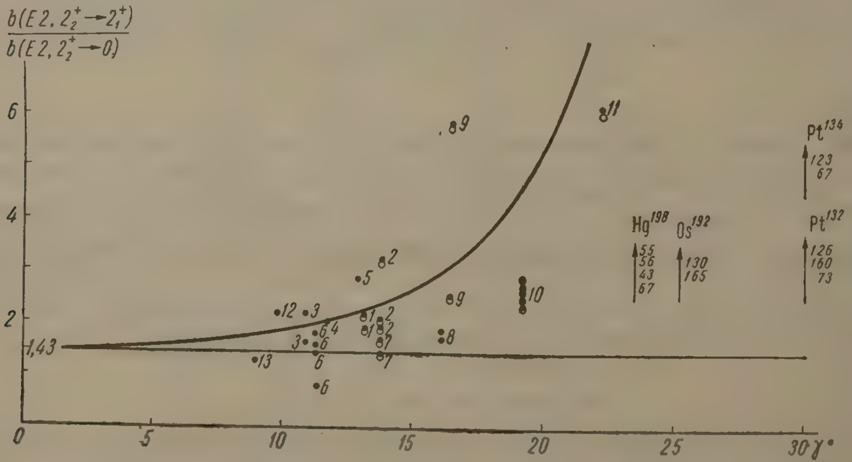


Рис. 2 Сравнение экспериментальных значений отношений приведенных вероятностей переходов $b\,(E2;\ 2_2^+ \to 2_1^+)$ и $b\,(E2;\ 2_2^+ \to 0)$ с теориями Бора — Моттельсона и Давыдова с сотрудниками: 1 — Sm^{152}; 2 — Gd^{154}; 3 — Gd^{156}; 4 — Dy^{160}; 5 — Er^{166}; 6 — W^{182}; 7 — W^{184}; 8 — W^{186}; 9 — Os^{186}; 10 — Os^{188}; 11 — Os^{190}; 12 — Th^{228}; 13 — Th^{230}

Теория неаксиальных ядер позволяет определить вероятности $E2$-переходов между всеми ротационными уровнями. Эти вероятности зависят от γ и при $\gamma = 0$ совпадают с результатами Алага. В работах [6, 8] выведены следующие формулы для вероятностей переходов:

$$b(E2;\, 2_1^+ \to 0) = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{3 - 2\sin^2(3\gamma)}{\sqrt{9 - 8\sin^2(3\gamma)}}\right]; \tag{9}$$

$$b(E2;\, 2_2^+ \to 0) = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{3 - 2\sin^2(3\gamma)}{\sqrt{9 - 8\sin^2(3\gamma)}}\right]; \tag{10}$$

$$b(E2;\, 2_2^+ \to 2_1^+) = \frac{10\sin^2(3\gamma)}{7\,[9 - 8\sin^2(3\gamma)]}, \tag{11}$$

причем

$$b = \frac{B}{e^2 Q_0^2\, 16\pi^2};$$

B — приведенная вероятность перехода.

В указанных работах приводятся также вероятности переходов между другими ротационными уровнями.

На рис. 2 и 3 сплошными линиями показано отношение вероятностей переходов

$$\frac{b\,(E2;\, 2_2^+ \to 2_1^+)}{b\,(E2;\, 2_2^+ \to 0)} \quad \text{и} \quad \frac{b\,(E2;\, 3^+ \to 4_1^+)}{b\,(E2;\, 3^+ \to 2_1^+)}.$$

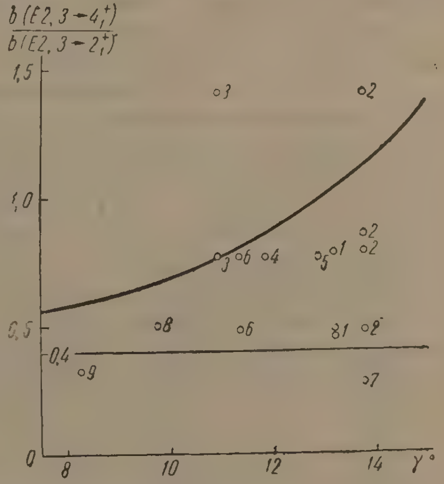


Рис. 3. Сравнение экспериментальных значений отношений приведенных вероятностей переходов $b\,(E2; 3^+ \to 4_1^+)$ и $b\,(E2; 3_2^+ \to 2_1^+)$ с теориями Бора — Моттельсона и Давыдова с сотрудниками: *1* — Sm^{152}; *2* — Gd^{154}; *3* — Gd^{156}; *4* — Dy^{160}; *5* — Er^{166}; *6* — W^{182}; *7* — W^{184}; *8* — Th^{228}; *9* — Pu^{240}

3. Доля мультиполей $E2$ и $M1$ в переходах $2_2^+ \to 2_1^+$

В настоящее время только теория неаксиальных ядер позволяет численно определить соотношение между мультипольностями $M1$ и $E2$ в переходах между уровнями 2_2^+ и 2_1^+. В работе [9] приводится формула для определения величины $\delta^2 = \frac{I\,(E2)}{I\,(M1)}$:

$$\delta^2 = \frac{0{,}21 E_\gamma^2}{80 h^2 c^2}\left(\frac{eZR_0^2}{\mu_0 g_R}\right)^2, \tag{12}$$

где $\mu_0 = 5{,}05 \cdot 10^{-24}$ эрг Gs^{-1}; $g_R = 0{,}4$ и $R_0 = 1{,}2\, A^{1/3} \cdot 10^{-13}$ см, а E_γ измеряется в keV. Подставив эти значения в (12), получим:

$$\delta^2 = 8{,}1 \cdot 10^{-11} E_\gamma^2 \cdot Z^2 \cdot A^{4/3}. \tag{13}$$

Для достаточно тяжелых ядер и при не очень малой энергии γ-лучей доля $M1$-мультипольности невелика. Качественные оценки по обобщенной модели также указывают на преобладающую роль $E2$-перехода между уровнями 2_2^+ и 2_1^+ [12].

До настоящего времени появились три работы, посвященные сравнению экспериментальных данных с теорией неаксиальных ядер [13—15]. Результаты этих работ используются в настоящей статье.

II. Сравнение с опытом

1. Энергии уровней

С точки зрения теории неаксиальных ядер были рассмотрены изученные в настоящее время схемы распада радиоактивных изотопов [2, 3, 16, 17]. Параметр деформации γ определялся по отношению энергий уровней, имеющих характеристики 2^+. На рис. 1 точками показано положение ротационных уровней различных ядер. Видно хорошее согласие теории и опыта для ядер от Gd^{156} до Pt^{192}. Отметим, что уровни ядер от Gd^{156} до W^{184} хорошо объясняются по модели Бора — Моттельсона при помощи введения двух параметров A и B по формуле:

$$E^* = AI(I+1) + BI^2(I+1)^2.$$

Однако для Os^{188}, Os^{190}, Os^{192} и Pt^{192} никаким подбором A и B нельзя согласовать теорию с экспериментальными данными (табл. 1). Из рис. 1 видно, что положение уровней этих ядер довольно близко к предсказаниям теории Давыдова.

Таблица 1

Поправки к энергиям уровней *

Ядро	γ	$B(4)$	$B(6)$	$B(8)$	$\frac{B(4)}{B(6)}$	$E(3)-E_2(2)$	$E_1(2)$	$\frac{\Delta E}{E_1(2)}$, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sm^{152}	13,2	0,143	—	—	—	138	122	13
Gd^{154}	13,8	0,125	0,078	—	1,67	132	123	9,0
Gd^{156}	11,0	0,036	0,022	—	1,63	94	89	5,6
Dy^{160}	11,8	0,018	0,011	—	1,63	83	86,6	—5
Er^{166}	12,9	0,011	0,006	—	1,84	74	80,7	—7
Er^{168}	12,3	0,004	0,002	—	1,75	75	80	—6
Hf^{178}	0	0,008	0,012	0,011	—	—	93	—
Hf^{180}	0	0,006	0,006	—	—	—	93	—
W^{182}	11,35	0,023	—	—	—	110	101	9,0
W^{184}	13,8	0,018	—	—	—	102	111	—8
Os^{186}	16,5	0,039 (0,079)	0,017 (0,054)	—	2,3	141	137	3
Os^{188}	19,2	0,039 (0,079)	—	—	—	162	155	4,5
Os^{190}	22,2	0,037 (0,25)	0,014 (0,17)	0,010 (0,12)	2,6	193	186	3,8
Os^{192}	25,2	0,034 (0,31)	0,022 (0,25)	—	1,55	—	206	—
Pt^{192}	30,0	0,20 (0,95)	—	—	—	308	316	2,5

---

* $B(I)$ определяется из формулы:

$$E(I) + I^2(I+1)^2 B = \left[\frac{\varepsilon(1)}{\varepsilon(2)}\right]_{\text{теор}} [E(2) + 2^2 3^2 B],$$ где $I = 2, 4, 6, 8$. В скобках приведены поправки B, вычисленные по теории Бора—Моттельсона.

Положение уровней ядер Mg^{24} и Hg^{198} значительно отличается от предсказания теории. Схему уровней этих ядер можно объяснить с той же точки зрения, хотя здесь условия гидродинамического и адиабатического приближения выполняются значительно хуже и поправки должны быть велики.

Существует много ядер, у которых имеется два уровня с моментом 2^+ и энергией первого уровня, примерно в два раза меньшей, чем энергия второго. Эти ядра в настоящее время рассматриваются как сферические. Расположение уровней этих ядер можно было бы попытаться объяснить по теории неаксиальных ядер, приписав им $\gamma \approx 30°$. Однако в этих ядрах пока неизвестно ни одного уровня с другими спинами, которые по энергии и квантовым характеристикам соответствовали бы этой теории. Окончательное суждение об этих ядрах может быть сделано лишь после получения более полных экспериментальных данных и разработки способа введения поправок в теорию.

В результате рассмотрения экспериментальных данных нами установлено, что поправки к энергиям уровней, вычисленным по теории неаксиальных ядер, должны иметь иной вид, чем $BI^2(I+1)^2$. В табл. 1 приведены поправки, вычисленные для уровней 4_1^+ и 6_1^+ ряда ядер (графы 3 и 4). Поправка для уровня 4_1^+ в среднем в 1,7 раза больше, чем для уровня 6_1^+ (графа 6). Для ядер Hf^{178} и Hf^{180} поправки одинаковы для уровней 4_1^+, 6_1^+ и 8_1^+. В скобках показаны поправки B, вычисленные по теории Бора — Моттельсона. Они значительно больше по величине, чем поправки, найденные по теории неаксиальных ядер для $\gamma > 13°$. При $\gamma < 13°$ поправки практически совпадают для обеих теорий. Следует еще раз отметить, что для ядер $\mathrm{Os}^{186-192}$ и Pt^{192} никакой выбор поправок B не позволяет согласовать опытные данные с теорией аксиальных ядер.

Было также проверено соотношение между энергией первого уровня и разностью энергий $E(3) - E_2(2)$, которые должны совпадать по теории неаксиальных ядер, если пригодно адиабатическое приближение.

В графах 7 и 8 приведены энергии $E(3) - E_2(2)$ и $E_1(2)$, а в графе 9 — их разность, отнесенная к энергии уровня $E_1(2)$. Отношение $\Delta E / E_1(2)$ меняется в широком интервале и не зависит от поправок $B(4)$ и $B(6)$. Отсюда следует, что выполнение равенства (8) нельзя считать хорошим критерием применимости адиабатического приближения. Из данных таблиц следует, что поправки к энергиям уровней могут быть связаны не только с нарушением условий адиабатичности, но и с какими-то другими факторами.

2. Вероятности переходов

В настоящее время имеется возможность сопоставить экспериментальные данные об относительных вероятностях переходов с теорией, главным образом для переходов с уровней $E_2(2)$ и $E(3)$ на уровни 0^+, 2_1^+ и 4_1^+. Рис. 2 показывает отношение приведенных вероятностей переходов

$$\frac{b\,(E2;\ 2_2^+ \to 2_1^+)}{b\,(E2;\ 2_2^+ \to 0)}\,.$$

По расчетам Алага [5], это значение равно 1,43. Сплошная кривая соответствует теории неаксиальных ядер, а точки — экспериментальным данным. Как видно из рис. 2, почти все экспериментальные точки ложатся между значениями обеих теорий. В теории аксиальных ядер сравнительно большая вероятность перехода $2_2^+ \to 2_1^+$ объяснялась примесью состояния 2_2^+ к состоянию 2_1^+, имеющему тот же полный момент. В теории Давыдова эта примесь уже учитывается. Кроме того, между этими состояниями возможен $M1$-переход, примесь которого также увеличила бы наблюдаемую интенсивность перехода $2_2^+ \to 2_1^+$ и тем самым привела бы к расхождению между экспериментом и теорией неаксиальных ядер.

Для более строгого сравнения теории с экспериментальными данными следовало бы брать $E2$-компоненту перехода $2_2^+ \to 2_1^+$, учитывая примесь $M1$-перехода по измерениям коэффициентов конверсии и угловой $\gamma - \gamma$-корреляции. Крестиками на рис. 2 отмечены те случаи, где примесь $M1$ учтена.

В пользу теории неаксиальных ядер говорит то обстоятельство, что экспериментальное отношение

$$\frac{b\,(E2;\, 2_2^+ \to 2_1^+)}{b\,(E2;\, 2_1^+ \to 0)}$$

заметно возрастает с увеличением γ и для ядер с $\gamma > 15^\circ$ сильно отличается от величины 1,43.

На рис. 3 показано экспериментальное отношение приведенных вероятностей переходов с уровней с моментом 3^+ на уровни 4_1^+ и 2_1^+. Здесь несколько лучше согласие эксперимента с новой теорией (сплошная кривая). Указанные выше причины расхождения теории Давыдова и эксперимента в данном случае не имеют места.

В ядрах Er^{166} [18] и Dy^{160} [19] известно отношение приведенных вероятностей

$$\frac{b\,(E2;\, 4_2^+ \to 2_1^+)}{b\,(E2;\, 4_2^+ \to 4_1^+)}:$$

Ядро	Опыт [18, 19]	Давыдов	Алага
Er^{166}	0,20	0,10	1,34
Dy^{160}	0,14	0,10	

В этом случае возможна примесь $M1$ к переходу $4_2^+ \to 4_1^+$, что может повысить отношение вероятностей $E2$-компонент рассматриваемых переходов. Примесь состояния 4_2^+ к состоянию 4_1^+ должна уменьшить это отношение.

Таким образом, из рассмотрения относительных вероятностей переходов трудно сделать вывод о преимуществах той или иной теории. Экспериментальные данные, еще недостаточно точные в настоящее время, явно не противоречат теории неаксиальных ядер.

3. Отношение $\delta^2 = \dfrac{I(E2)}{I(M1)}$ в переходах $2_2^+ \to 2_1^+$

В работе Малика и др. [15] проводится сравнение экспериментальных данных с формулой (12). В табл. 2 приведено отношение $\delta^2_{\text{эксп}}/\delta^2_{\text{теор}}$, которое должно равняться единице в случае совпадения опытных данных с теорией. Кроме данных, взятых из [15], в табл. 2 содержатся и другие сведения о соотношении мультипольностей в переходах $2_2^+ \to 2_1^+$, полученные также из угловой $\gamma - \gamma$-корреляции. Очень сильное различие в экспериментальных данных различных авторов и большие погрешности опытов не позволяют в ряде случаев сделать окончательный вывод о согласии теории с опытом. Экспериментальные данные можно условно разделить на три группы.

В первой части табл. 2 приведены $(\delta_{\text{эксп}}/\delta_{\text{теор}})^2$, резко отличающиеся от единицы. По-видимому, уровни 2_2^+ в этих ядрах — одночастичные, а сами ядра — круглые; их оболочки близки к заполнению.

Вторая группа ядер — это ядра, у которых величина δ^2 в общем согласуется с выводами теории Давыдова и сотрудников: Fe^{58}, Ni^{60}, Te^{126}, Os^{186}, Os^{188} и Pt^{192}.

К третьей группе принадлежат ядра, у которых δ измерена недостаточно точно, что не позволяет сделать определенный вывод. Однако в пределах точности измерений противоречий с теорией неаксиальных ядер нет.

Таблица 2

Сравнение экспериментальных значений $\delta^2 = \frac{I(E2)}{I(M1)}$ с теоретическими для переходов $2_2^+ \to 2_1^+$

Ядро	E_γ, keV	$\delta^2_{\text{эксп}}$	$\delta^2_{\text{теор}}$	$\frac{\delta^2_{\text{эксп}}}{\delta^2_{\text{теор}}}$	Данные
1	2	3	4	5	6
S^{34}	1160	0,016 0,017+0,011	3,1	0,005 0,005±0,004	[20] [21]
Fe^{56}	1810	0,026 0,004 0,023±0,020	38	0,0007 0,0001 $0{,}0006^{+0{,}00005}_{-0{,}00002}$	[22] [23] [15, 24]
	2100	0,087 0,036 0,078±0,017 0,073	53	0,0017 0,0007 0,0015±0,0003 0,0014	[24] [25] [22] [23]
	2490	0,017	73	0,0002	[22]
Zr^{92}	900	<0,002 <0,008	43	<0,00005 <0,0002	[26] [15,21]
Pd^{106}	1045	0,04	94	0,00043	[27]
Ce^{140}	920	<0,015	170	0,00009	[21]
Hg^{198}	675	0,92±0,4 1,5	270	0,0034±0,0015 0,0055	[15, 28] [29]
Po^{214}	1238	0,014	1100	0,00012	[30]
Fe^{58}	805	5,3±1,0	8,0	0,66±0,12	[15, 31]
Ni^{60}	850	⩾9,0	11	⩾0,84	[22]
Te^{126}	740	41±6	75	0,54±0,07	[32]
Os^{186}	627	100±40	200	0,50±0,20	[33]
Os^{188}	480	250±20	120	2,1±0,2	[15, 34]
Pt^{192}	296	42±16 19±7	48	0,9±0,4 0,40±0,15	[15, 35] [36]
Ge^{72}	630	⩾32	9,9	⩾3,3	[37]
Se^{76}	640	<14 332 49±20	13	<1,1 2,6 4±2	[15, 21] [38] [33]
Sn^{116}	800	12±8	73	0,17±0,1	[15, 39]
Te^{122}	686	10÷21 10	62	0,16÷0,34 0,16	[21] [15, 33]
Sm^{152}	970	⩾80 50	240	⩾0,3 0,2	[40, 41] [40, 41]
Gd^{154}	875	>10	210	>0,05	[42]
Dy^{160}	880	24	240	0,10	[43]
W^{182}	1122	>9	575	>0,02	[44]
Os^{190}	374	49	72	0,67	[45, 46]
Pt^{194}	293	850 (<3000)	47	18 (0,2—63)	[15, 47]
Pt^{196}	331	30±6 22±4	61	0,5±0,1 0,36±0,07	[15, 48] [49]

4. Области применимости теории

Из рассмотренных выше экспериментальных данных следует, что теорию можно применять к ядрам, которые в настоящее время считаются деформированными. Однако авторы теории пытаются объяснить ею также спектры уровней таких ядер, как Se^{76} и Te^{122}, и других, относящихся, по-видимому, к круглым. Имеющихся экспериментальных данных пока недостаточно, чтобы сделать заключение о ротационном характере уровней этих ядер. Действительно, в пользу теории Давыдова говорит только наличие в этих ядрах двух уровней с квантовыми характеристиками 2^+, малая примесь $M1$-мультипольности в переходах между ними и большое отношение вероятностей переходов

$$\frac{b\,(E2;\ 2_2^+ \to 2_1^+)}{b\,(E2;\ 2_2^+ \to 0)} \sim 100.$$

До сих пор эти уровни объяснялись однофононным и двухфононным возбуждением ядер [17]. Ни в одном из рассматриваемых ядер пока не обнаружено уровней (кроме 2_1^+ и 2_2^+), которые могли бы трактоваться как ротационные уровни неаксиальных ядер.

Отметим, что утверждение, сделанное в работе [11] о том, что γ-вибрационные уровни должны всегда лежать на порядок выше, чем обычно наблюдаемые уровни 2_1^+, по нашему мнению, не очень убедительно.

Таким образом, сравнение теории Давыдова и сотрудников с экспериментом показывает, что эта теория правильно отражает некоторые стороны явлений, происходящих в ядрах. Теория неаксиальных ядер является следующим шагом в развитии модельных представлений о ядре.

Авторы выражают благодарность Л. К. Пекеру и М. А. Листенгартену за большую помощь и постоянный интерес к работе.

Научно-исследовательский
физический институт
Ленинградского гос. - университета
им. А. А. Жданова

Приложение

Экспериментальные данные о ядрах, спектры которых могут быть объяснены теорией неаксиальных ядер (энергии уровней в keV)

Ядро	γ	$E_1(2)$	$E_1(4)$	$E_1(6)$	$E_1(8)$	$E_2(2)$	$E(3)$	$E_2(4)$	$\frac{b\left(E2; 2_2^+ \to 2_1^+\right)}{b\left(E2; 2_2^+ \to 0\right)}$	$\frac{b\left(E2; 3^+ \to 4_1^+\right)}{b\left(E2; 3^+ \to 2_1^+\right)}$	Данные
Sm^{152}	13,2	121,8	366	—	—	1087	1235	1423	1,96 2,2 2,2 —	— 0,46 0,78 0,48	[50] [51] [52] [53]
Gd^{154}	13,8	123,02	371,06	718,1	—	996,6	1128,4	—	1,94±0,27 — 2,11 3,29 —	0,85±0,12 0,48 0,78 — 1,4	[42] [54] [55] [51] [56]
Gd^{156}	10,95	89	288	584	—	1152	1246	1365	1,64 2,2	1,4 0,77	[57] [56]
Dy^{160}	11,85	86,6	283	580	—	966	1049	1156	2,04+0,04	0,77	[19]
Er^{166}	12,90	80,7	264,9	546	—	787,4	861	966	2,9	0,2 0,76	[18, 58]
Er^{168}	12,28	80	265	548	—	822	897	996	—	—	[58]
W^{182}	11,35	100,9	329,36	—	—	1222	1333	1481	0,8 1,6 1,8	— 0,48 0,77	[59] [60] [51]
W^{184}	13,81	111,2	364	—	—	899	1006	—	— 1,72 1,45	— 0,28 —	[16] [62] [59]
W^{186}	16,55	125	—	—	—	730	—	—	1,75 1,9	— —	[63] [59]
Os^{186}	16,5	137	434	869	—	769	910	1060	2,6 5,9	— —	[64] [65]
Os^{188}	19,2	155	479	—	—	634	796	987	2,56 2,71 2,92 2,79	— — — —	[64] [66] [34] [67]
Os^{190}	22,2	186	548	1048	1662	557	754	956	2,5 6,2	— —	[68] [46]
Os^{192}	25,2	206	580	1065	—	489	—	—	—	130,0 165	[69] [70]
Pt^{192}	30	316,5	784	—	—	613	921	—	160,5 73	22,9 —	[71]
Pt^{194}	30	327	—	—	—	621	—	—	127,5 66,9	— —	[69] [72]
Hg^{198}	23,5	411,8	999	1636	—	1090,7	—	—	54,8 42,5 66,5	— — —	[73] [74] [75]
Th^{228}	9,75	58	187,0	—	—	966	1018	—	2,2	— 0,5	[76] [77]
Th^{230}	9,0	52,8	174	—	—	1060	—	—	1,3	—	[78]
Ra^{224}	22,3	84,47	253	487	—	—	—	—	—	—	[16,17]
Ra^{226}	19,9	67,76	210	416	—	—	—	—	—	—	
U^{232}	9,3	47	156	321	—	869	943	—	—	—	
U^{234}	14,4	43,5	143,3	296,4	499	—	—	—	—	—	
Pu^{238}	8,4	44,2	145,8	303,4	514,0	1032	1076	—	—	—	
Pu^{240}	8,3	42,87	141,77	292	—	1020	—	—	—	0,329	

Цитированная литература

1. Бор А., Моттельсон Б., Пробл. соврем. физ. Сб. перев. и обз. ин. период. лит., *9* (1955); то же, 1 (1956).
2. Джелепов Б., С., Пекер Л. К., Деформированные ядра в области Nd — Os.— Изд. ОИЯИ, 1958.
3. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Возбужденные состояния деформированных ядер.— Изд. ОИЯИ, 1959.
4. Mottelson B., Nilson S. The Intrinsic States of Odd.— A Nuclei Having Ellipsoidal Equilibrum Shape.—Lund Copenhagen, 1959.
5. Alaga G., Alder K., Bohr A., Mottelson B. R., Dan. Mat.-fys. medd., 29, *9* (1955).
6. Давыдов А. С., Филиппов Г. Ф., Ж. эксперим. и теор. физ., **35**, 440 (1958).
7. Давыдов А. С., Ростовский В. С., Ж. эксперим. и теор. физ., **36**, 1788 (1959); Nucl. Phys., **12**, 58 (1959).
8. Давыдов А. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 792 (1959).
9. Davydov A. S., Filippov G. F., Nucl. phys., 8, 237 (1958).
10. Заикин Д. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 35, 529 (1958).
11. Давыдов А. С., Заикин Д. А., Ж. эксперим. и теор. физ., **36**, 233 (1959).
12. Alder K., Bohr A., Huus T., Mottelson B., Winter A., Rev. Mod. Phys., 28, 432 (1956).
13. Van Patter D. M., Bull. Amer. Phys. Soc., 4, 233 (1959).
14. Potnis V. R., Malik S. S., Mandeville C. E., Bull.Amer.Phys.Soc.,4,233 (1959).
15. Malik S. S., Potnis V. R., Mandeville C. E., Nucl. Phys., **11**, 691 (1959).
16. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Схемы распада радиоактивных ядер.— Изд. АН СССР, 1958.
17. Strominger D., Hollander J. M., Seaborg G. T., Rev. Mod. Phys., **30**, *2B* (1958).
18. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Покровский В. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 821 (1959).
19. Григорьев Е. П., Джелепов Б. С., Золотавин А. В., Крацик Б., Биттерлих Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 868 (1959).
20. Shute G. G., Fisher P. S., Phil. Mag., 3, 726 (1958).
21. Coleman C. F., Nucl. phys., 7, 488 (1958).
22. Levine N., Frauenfelder H., Rossi A., Z. Phys., **151**, 241 (1958).
23. Stimac M. J., Skeel W. L., Jastram P. S., Bull. Amer. Phys. Soc. 4, 56 (1959).
24. Metzger F. R., Todd W. B., Phys. Rev., **92**, 904 (1953).
25. Asima F., Kokoska F. T., Cartwright D. R., Kurbatov T. D., Bull. Amer. Phys. Soc., 3, 103 (1958).
26. West H. J., Mann L. G., Iddings G. M., Phys. Rev., **113**, 881 (1959).
27. Klema E. D., McGowan F. K., Phys. Rev., **92**, 1469 (1953).
28. Shrader C. D., Phys. Rev., **92**, 928 (1953).
29. Schiff D., Metzger F. R., Phys. Rev., **90**, 849 (1953).
30. Bishop G. R., Madaule F., J. Phys. et radium., **19**, 41 (1958).
31. Frauenfelder H., Levine N., Rosi A., Singer S., Phys. Rev., **103**, 352 (1956).
32. Sakai M., цитировано по работе [14].
33. Lindqvist T., Marklund J., Nucl. Phys. 4, 189 (1957).
34. Potnis V. R., Dubey V. S., Mandeville C. E., Phys. Rev., **102**, 459 (1956).
35. Mraz J., Nucl. Phys., 4, 457 (1957).
36. Kelly W. H., Wiedenbeck M. L., Phys. Rev., **102**, 1130 (1956).
37. Arns R. G., Wiedenbeck M. L., Phys. Rev., **112**, 229 (1959).
38. Funk E. G., Wiedenbeck M. L., Phys. Rev., **109**, 922 (1958).
39. Scharenberg R. P., Stewart M. G., Wiedenbeck M. L., Phys. Rev., **101**, 689 (1956).
40. Ofer S., Nucl. Phys., 4, 477 (1957).
41. Side R. W., Wiedenbeck M. L., Phys. Rev., **113**, 840 (1959).
42. Hickman C. D., Wiedenbeck M. L., Phys. Rev., **111**, 539 (1958).
43. Arns R. G., Sund R. E., Wiedenbeck M. L., Nucl. Phys., **11**, 410 (1959).
44. Williams R. C., Roulston K. J., Canad. J. Phys., **34**, 1087 (1956).
45. Coopelani F., Farinelli U., Ferrero F., Malvano R., Physica, **24**, 765 (1958).
46. Nielsen O. B., Roy Poulsen N. O., Sheline R. K., Skytte Jensen B., Nucl. Phys., **10**, 475 (1959).
47. Mandeville C. E., Varma J., Saraf B., Phys. Rev., **98**, 1185 (1955).
48. Potnis V. R., Indian J. Phys., **30**, 375 (1956).
49. Steffen R. M., Phys. Rev., **89**, 665 (1953).

50. Grodzins L., Kendall H., Bull. Amer. Phys. Soc., **1**, 163 (1956); NSA, **10**, *24 B* (1956).
51. Джелепов Б. С., Жуковский Н. Н., Недовесов В. Г., Щукин Г. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 966 (1957).
52. Джелепов Б. С., Жуковский Н. Н., Недовесов В. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **19**, 296 (1955).
53. Bhattacherjee S. K., Nainan T. D., Raman S., Sahai B., Nuovo Cimento, **7**, 501 (1958).
54. Juliano J. O., Stephens F. S., Jr., Phys. Rev., **108**, 341 (1957).
55. Бобыкин Б. В., Новик К. М., Докл. АН СССР, **115**, 263 (1957).
56. Nathan O., Nucl. Phys., **5**, 401 (1958).
57. Hansen P. G., Nielsen O. B., Sheline R. K., Nucl. Phys., **12**, 389 (1959).
58. Jacob K. P., Mihelich J. W., Harmatz B., Handley T. H., Bull. Amer. Phys. Soc., **3**, 358 (1958).
59. Gallagher C. J., Jr., Rasmussen J. O., Phys. Rev., **112**, 1730 (1958).
60. Murray J. J., Boehm F., Marmier P., DuMond J. W. M., Phys. Rev., **97**, 1007 (1955).
61. Бобыкин Б. В., Новик К. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1024 (1957).
62. Gallagher C. J., Jr., Strominger D., Unik J. P., Phys. Rev., **110**, 725 (1958).
63. Poë A. J., Phil. mag., **46**, 1165 (1955).
64. Johns M. W., McMuller C. C., Williams I. R., Nablo S. V., Canad. J. Phys., **34**, 69 (1956).
65. Porter F. T., Freedman M. S., Novey T. B., Wagner F., Jr., Phys. Rev., **103**, 921 (1956).
66. McMallen C. C., Johns M. W., Phys. Rev., **91**, 418 (1953).
67. Potnis V. R., Phys. Rev., **104**, 722 (1956).
68. Fisher P. S., Naumann R. A., Phys. Rev., **112**, 1717 (1958).
69. Johns M. W., Nablo S. V., Phys. Rev., **96**, 1599 (1954).
70. Baggerly L. L., Marmier P., Boehm F., DuMond J. W. M., Phys. Rev., **100**, 1364 (1955).
71. Shiel V., Wyly L. D., Braden C. H., Phys. Rev., **105**, 1521 (1957).
72. Thieme M. L., Bleuler E., Phys. Rev., **102**, 195 (1956); ibid., **99**, 1646 (1955).
73. Elliot L. G., Preston M. A., Wolfson J. L., Canad J. Phys., **32**, 153 (1954).
74. Джелепов Б. С., Жуковский Н. Н., Приходцева В. П., Хольнов Ю. В., Nuovo Cimento, **3**, suppl., **1**, 49 (1956); см. Изв. АН СССР. Сер. физ., **19**, 27 (1955).
75. Volpe J., Hinman G., Phys. Rev., **104**, 753 (1956).
76. Bjorholm S., Nathan O., Nielsen O. B., Sheline R. K., Nucl. Phys., **4**, 313 (1957).
77. Bjorholm S., Nathan O., Nielsen O. B., Sheline R. K.; см. NSA, **11**, *24B* (1957).
78. Passel T. O. (1954); NSA, **9**, *24B* (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Э. Е. БЕРЛОВИЧ

О НЕКОТОРЫХ ПРИМЕНЕНИЯХ МЕТОДА СОВПАДЕНИЙ В ЯДЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Введение

Применение метода совпадений дало в руки физиков-экспериментаторов весьма мощное средство исследования коррелированных во времени процессов. В качестве важнейших применений этого метода в ядерной физике и физике элементарных частиц можно указать, например, на нейтронную спектроскопию по времени пролета («time of flight»), определение времени жизни нестабильных частиц, а также многочисленные задачи ядерной спектроскопии и проблемы β-распада.

К последним, в частности, относятся:

а) разделение парциальных β-спектров для переходов на возбужденные уровни, исследование их формы и установление корреляции с определенными γ-квантами;

б) определение коэффициентов внутренней конверсии для γ-переходов, сопровождающих β^--, β^+- и α-распады;

в) установление каскадности γ-переходов;

г) определение времени жизни ядерных уровней, возникающих в радиоактивных превращениях;

д) определение времени аннигиляции позитронов в различных средах;

е) исследование углового распределения квантов аннигиляции;

ж) исследование угловой корреляции каскадных излучений;

з) исследование нарушения угловой корреляции каскадных излучений под действием внутриатомных, внутрикристаллических или внешних полей в функции времени;

и) исследование β-нейтрино угловой корреляции;

к) исследование линейной и круговой поляризации γ-квантов;

л) исследование продольной поляризации β-частиц по мёллеровскому рассеянию;

м) выделение резонансно рассеянных γ-лучей при помощи совпадений.

Число подобных примеров можно значительно продолжить, но и приведенных достаточно, чтобы представить себе роль метода совпадений в современных исследованиях по ядерной спектроскопии и в изучении проблемы β-распада.

В течение последних 10—15 лет возможности метода совпаденй существенно обогатились благодаря развитию сцинтилляционной техники, а также благодаря его сочетанию с методами магнитного анализа.

В настоящей работе мы опишем некоторые применения метода совпадений в исследованиях по ядерной спектроскопии при помощи специальной аппаратуры, включающей сдвоенный сцинтилляционный спектрометр совпадений, сдвоенный магнитный спектрометр совпадений и сдвоенный β — γ-спектрометр совпадений. Физические исследования, выполненные на этих приборах, в большой мере опубликованы в ряде работ, часть работ находится в печати, некоторые исследования проводятся в настоящее время.

Прежде чем перейти к описанию приборов, рассмотрим некоторые общие вопросы, связанные с применением метода совпадений.

Общие замечания по методу совпадений

Суть метода совпадений состоит в одновременной регистрации двух ли нескольких определенным образом коррелированных во времени собы- ий, т. е. происходящих либо одновременно, либо с некоторой задержкой, одверженной статистическим флуктуациям. Ограничимся случаем двой- ых совпадений, т. е. регистрацией двух событий. В применении к ядерной пектроскопии двум событиям отвечает испускание двух излучений одинаковой (например, $e - e$ или $\gamma - \gamma$) или различной (например, $e - \gamma$ или $- \gamma$) природы. Если излучения не моноэнергетические, то в общем слу- ае они могут быть отобраны по энергиям тем или иным способом. Здесь ы будем касаться случая, когда разрешающее время схемы совпадений 2τ) превосходит время жизни промежуточного уровня и, таким образом, ба излучения регистрируются как одновременные. Случай же, когда 2τ меньше времени жизни промежуточного уровня, рассмотрен, например, нашей работе [1].

Число действительных (истинных) совпадений, зарегистрированных хемой совпадений в единицу времени, т. е. число случаев, при которых два зарегистрированных излучения возникают в одном элементарном кте, может быть записано следующим образом:

$$N_{1,2} = N_0 \omega_1 \varepsilon_1 \omega_2 \varepsilon_2 \sum_{i,k} p_{ik} \Phi_{1i} \Phi_{2k}, \tag{1}$$

Здесь N_0 — полное число событий, связанных с возникновением пары коррелированных излучений, происходящих в источнике в единицу времени (например, число актов распада радиоактивного источника); ω_1 и ω_2 — телесные углы (в единицах 4π), под которыми видны из места расположения источника детекторы первого и второго излучений; ε_1 и ε_2 — эффективности регистрации излучений; p_{ik} — интенсивность (число актов на распад) менее интенсивного из двух излучений; Φ_{1i} и Φ_{2k} — функции, связанные с природой первого и второго излучений и долей излучения, попадающей в прибор; эти функции имеют различный вид для различных конкретных типов излучений и для различных типов приборов, а также для различных настроек последних.

Суммирование берется по функциям, соответствующим всем возможным излучениям, которые могут быть зарегистрированы каждым из детекторов при данной его настройке и давать совпадения с каким-либо из излучений, регистрируемых вторым детектором. Ситуация, при которой одновременно регистрируется несколько типов совпадений, имеет место, например, в случае сдвоенного сцинтилляционного спектрометра, при установлении рабочих интервалов амплитудных анализаторов на те области амплитудных спектров, которые отвечают электронам отдачи от нескольких γ-квантов, образующих каскадные пары. Аналогичная ситуация имеет место при регистрации $e - \beta$-совпадений при помощи сдвоенного магнитного спектрометра, когда при некоторых значениях магнитного поля могут существовать совпадения электронов конверсии одновременно с несколькими парциальными β-спектрами.

При спектроскопических исследованиях возможны следующие типы совпадений:

$$\beta - \gamma,\ \beta - e,\ \beta - X_e,\ \beta - O_e,\ \beta - \text{п},\ \beta^+ - \gamma,\ \beta^+ - e,\ \beta^+ - X_e,$$
$$\beta^+ - O_e,\ \beta^+ - \text{п},\ \beta^+ - a,\ a - a,\ a - \gamma,\ a - e,\ a - X_e,\ a - O_e,\ a - \text{п},\ \gamma - \gamma,$$
$$\gamma - e,\ \gamma - X_e,\ \gamma - X_3,\ \gamma - O_e,\ \gamma - O_3,\ \gamma - \text{п},\ e - e,\ e - X_e,\ e - X_8,\ e - O_e,$$
$$e - O_3,\ e - \text{п},\ X_e - X_e,\ X_e - X_3,\ X_e\ O_e,\ X_e - O_3,\ X_e - \text{п},\ X_3 - O_e,\ X_3 - \text{п},$$
$$O_e - O_e,\ O_e - O_3,\ O_e - \text{п},\ O_3 - \text{п},\ \alpha - \gamma,\ \alpha - e,\ \alpha - X_e,\ \alpha - O_e,\ \alpha - \text{п},\ \text{п} - \text{п}.$$

Здесь β, β^+, α, γ, как обычно, обозначают электроны и позитроны распада, α- и γ-лучи, e — электроны внутренней конверсии; X_e — характеристические рентгеновы лучи, сопровождающие процесс внутренней конверсии; $X_{\text{з}}$ — характеристические лучи, сопровождающие процесс электронного захвата; O_e — электроны Оже, сопровождающие процесс внутренней конверсии; $O_{\text{з}}$ — электроны Оже, сопровождающие процесс электронного захвата; п — позитроны парной конверсии; a — кванты аннигиляции.

Таким образом, 11 типов излучений дают всего 47 возможных комбинаций двойных совпадений. Естественно, что это число не совпадает с числом сочетаний C_{11}^2, равным $\frac{11\cdot 10}{1\cdot 2}=55$, ибо, во-первых, из последнего необходимо вычесть 14 физически ничему не отвечающих комбинаций:

$$\beta-\alpha,\ \ \beta-X_{\text{з}},\ \ \beta-O_{\text{з}},\ \ \beta-a,\ \ \beta^+-\alpha,\ \ \beta^+-X_{\text{з}},\ \ \beta^+-O_{\text{з}},\ \ \beta^+-\beta,\ \ O_{\text{з}}-X_{\text{з}},$$
$$X_{\text{з}}-\alpha,\ \ O_{\text{з}}-\alpha,\ \ a-\alpha,\ \ a-X_{\text{з}},\ \ a-O_{\text{з}}$$

и, во-вторых, прибавить шесть комбинаций: $\gamma-\gamma$, $e-e$, X_e-X_e, O_e-O_e, п — п, $a-a$, не учитываемых числом сочетаний c_{11}^2, но отвечающих физически осуществимым типам совпадений.

Конкретные виды функций Φ для разных типов излучений и приборов представлены в таблице.

Загрузка одиночного (например, первого) детектора имеет вид

$$N_1 = N_0\omega_1\varepsilon_1\sum_i p_{1i}\Phi_{1i}. \qquad (2)$$

Число случайных совпадений в единицу времени, очевидно, выразится так:

$$N_c = 2\tau N_1 N_2 = 2\tau N_0^2\,\omega_1\omega_2\,\varepsilon_1\varepsilon_2\left(\sum_i p_{1i}\Phi_{1i}\right)\left(\sum_k p_{2k}\Phi_{2k}\right). \qquad (3)$$

Отношение чисел действительных и случайных совпадений, следовательно, равно

$$\frac{N_{1,2}}{N_c}=\frac{A}{2\tau N_0}, \qquad (4)$$

где

$$A=\frac{\sum\limits_{i,k} p_{ik}\,\Phi_{1i}\Phi_{2k}}{\left(\sum\limits_i p_{1i}\Phi_{1i}\right)\left(\sum\limits_k p_{2k}\Phi_{2k}\right)}. \qquad (4a)$$

Аналогичное выражение для более частного случая $\beta-\gamma$-совпадений и простой схемы распада получено, например, в работе [2].

Из выражений (1), (3) и (4) вытекает, что:

1) скорость счета действительных совпадений пропорциональна телесным углам ω_1 и ω_2, эффективностям детекторов к обоим совпадающим излучениям и интенсивности источника;

2) скорость счета случайных совпадений пропорциональна телесным углам, эффективностям и квадрату интенсивности источника;

3) отношение скоростей счета действительных и случайных совпадений обратно пропорционально интенсивности источника и разрешающему времени схемы совпадений.

Это означает, что для достижения хорошей статистической точности нельзя идти путем простого увеличения интенсивности источника N_0, ибо это ведет к квадратичному росту фона случайных совпадений. Выгоднее поэтому заданную скорость счета действительных совпадений получать путем увеличения телесных углов (произведения $\omega_1\omega_2$). С другой сто-

Тип излучения	Тип прибора	Вид функции Ф	Примечание
β, β^+	Магнитный или сцинтилляционный спектрометр	$f(E)\Delta E$	$f(E)$—функция распределения электронов распада, нормированная так, что $\int_0^{E_{гр}} f(E)dE=1$
	Магн. или сцинт. спектр. по фотоэффекту	$\delta(1-K_п)$	δ — доля фотолинии, захватываемая прибором; $K_п$ —полная доля актов разрядки возбужденного состояния путем испускания электронов обычной и парной конверсии
γ	Магн. или сцинт. спектр. по комптон-эффекту	$(1-K_п)\varphi(E)\Delta E$	$\varphi(E)$ — функция распределения электронов отдачи, нормированная так, что $\int_0^{E_{гр\ компт}} \varphi(E)dE=1$
	Магн. или сцинт. спектр. по парам	$\delta(1-K_п)$	
e	Магн. или сцинт. спектр.	δK	$K=\frac{\alpha}{1+\alpha}$ доля актов разрядки возбужденного состояния путем испускания электронов конверсии данной группы (K, L, M); α — коэффициент конверсии
X_e	Магн. или сцинт. спектр. по фотоэффекту	$\delta K f_x$	f_x — выход флуоресценции
	Магн. или сцинт. спектр. по комптон-эффекту	$K\varphi(E)\Delta E f_x$	
$X_з$	Магн. или сцинт. спектр. по фотоэффекту	δf_x	
	Магн. или сцинт. спектр. по комптон-эффекту	$\varphi(E)\Delta E f_x$	
O_e		$\delta K(1-f_x)$	
$O_з$		$\delta\ (1-f_x)$	
α		δ	
п	Магн. или сцинт. спектр.	$\pi\psi(E)\Delta E$	π — доля актов разрядки возбужденного состояния, идущая по ветви парной конверсии; $\psi(E)$ — функция распределения в спектре позитронов парной конверсии, нормированная так, что $\int_0^{E_{гр}} \psi(\sigma)dE=1$
a	Магн. или сцинт. спектр. по фотоэффекту	δ	
	Магн. или сцинт. спектр. по комптон-эффекту	$\psi(E)\Delta E$	

роны, допустимая с точки зрения хорошего отношения $N_{1,2}/N_c$ интенсивность источника тем больше, чем меньше разрешающее время схемы совпадений, 2τ. Эти соображения существенны при создании аппаратуры для измерения совпадений.

Сдвоенный сцинтилляционный спектрометр совпадений

Сдвоенный сцинтилляционный спектрометр совпадений описан в работе [3]. Он позволяет регистрировать совпадения типов $\beta-\gamma$, $\beta-e$, $\beta-X_e$, $\beta-O_e$, $e-e$, $e-\gamma$, $e-X$, $\gamma-X$ и $\gamma-O$. Наиболее важным достоинством устройств такого типа по сравнению с другими устройствами для измерения совпадений является их большая светосила, которая лимитируется лишь чисто геометрическими факторами. Телесный угол каждой из ветвей может составлять в принципе до $0{,}2 \div 0{,}3$ от 4π.

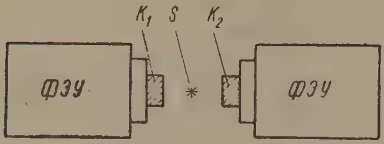


Рис. 1. Схема опытов на сдвоенном сцинтилляционном спектрометре: S — источник, K_1 и K_2 — кристаллы

На рис. 1 показана обычная схема опытов на подобных спектрометрах. Дифференциальные амплитудные анализаторы, включенные в боковые ветви схемы тройных совпадений, позволяют осуществлять отбор излучений по энергиям. Разделение излучений различной природы (например, электромагнитного и корпускулярного) осуществляется при помощи поглотителей. Быстро-медленная схема совпадений, аналогичная схеме Белла, Грехема и Петча [4], включает переменную линию задержки, дающую возможность осуществлять измерение времен жизни ядерных состояний. С фотоумножителями типа ФЭУ-33 и кристаллами стильбена разрешающее время схемы совпадений может быть доведено до 1,5÷2 наносекунд.

На рис. 2 приведена кривая эффективности счета совпадений для средних участков энергетических спектров электронов отдачи от квантов 1,33 и 1,17 keV, полученная с фотоумножителями ФЭУ-33, кристаллами стильбена и ограничителями, собранными на лампах 6Ж9П. Из рассмотрения кривой видно, что насыщение эффективности достигается при $2\tau = 4\cdot10^{-9}$ сек. Лампы ограничителя запираются импульсами 1,5 V. Такие импульсы при помощи указанных фотоумножителей и фосфоров могут быть получены от электронов с энергией в 6÷8 eV. Из формулы Поста и Шиффа [5] следует, что разброс времени появления первого электрона на катоде ФЭУ для кристалла стильбена ($\tau_ф = 6\cdot10^{-9}$ сек) и электронов с энергией 100 keV при эффективности катода в 0,1 кванта на электрон составляет $2{,}6\cdot10^{-9}$ сек. Разрешающее время схемы совпадений при малых энергиях в основном определяется собственным временем нарастания ФЭУ, которое для ФЭУ-33 имеет величину порядка 1,5÷2 наносекунды.

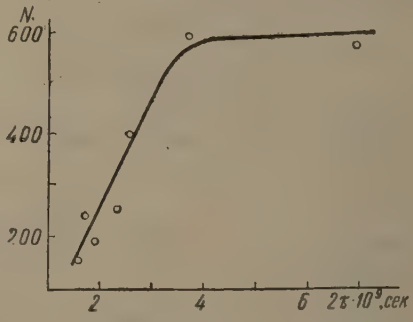


Рис. 2. Эффективность счета совпадений в функции разрешающего времени

Измерения совпадений типа $\beta-\gamma$, $e-\gamma$ и $\gamma-\gamma$ на данном сцинтилляционном спектрометре совпадений с целью определения времен жизни возбужденных состояний ядер описаны в работах [1, 6, 7] для совпадений типа $X-\gamma$, $X-e$ и $X-O$ (электронный захват) в работах [8—10]. Измерению времени нарастания импульсов в ФЭУ и времени высвечивания осфора посвящена работа [11]. В ряде случаев весьма полезными оказыаются измерения на таком приборе с монокристаллами йодистого натрия, оторые позволяют выделять отдельные γ-кванты по фотопикам, хотя и ступают органическим кристаллам по времени высвечивания ($\tau_ф =$ $= 0{,}25$ мксек). Подобные измерения описаны нами в работе [12]. При адлежащем выборе схемы ограничения импульсов и подборе ФЭУ с хоошим катодом разрешающее время схемы совпадений при работе с криталлами йодистого натрия может быть получено меньшим 10 наносекунд.

Сдвоенный магнитный спектрометр совпадений

При всей выгоде сцинтилляционного спектрометра совпадений по свеосиле он не может быть применен к исследованию сложных схем превращений вследствие недостаточного энергетического разрешения, свойственного всем сцинтилляционным спектрометрам. Значительные преимущества в этом смысле представляют сдвоенные магнитные спектрометры. Чаще всего это линзовые спектрометры [13], у которых, как правило, светосила выше, чем у магнитных спектрометров с поперечной фокусировкой [14]. По-видимому, из описанных в литературе приборов этого типа лучшими свойствами обладает сдвоенный спектрометр Герхольма [15], в котором применены две линзы в магнитной защите; светосила каждой ветви составляет 3,1%, при полуширине линии 1,3%.

Описываемый ниже прибор не обладает столь высокими данными: светосила каждой ветви составляет 1%, разрешение 1,8÷2%. Его достоинство состоит в том, что, относясь к классу спектрометров с поперечной фокусировкой и обладая всеми преимуществами последних, он имеет светосилу, свойственную линзовым приборам. В то же время, по сравнению с другими спектрометрами поперечного типа, он обладает малыми размерами и весом и требует малого тока для питания магнитов; так, для фокусировки электронов с энергией 2 MeV требуется ток всего 100 mA.

Описываемый сдвоенный магнитный спектрометр представляет сочетание двух широкоугольных спектрометров секторного типа с улучшенной фокусировкой, описанных ранее [16]. В каждом из двух спектрометров угол расходимости пучка в горизонтальной плоскости $2\alpha = 45°$, угол расходимости в вертикальной плоскости $2\varepsilon = 10°$.

Подсчитаем для этих углов расходимости пучка полуширину линии в обычном секторном спектрометре. Напишем формулы для аберрации S и дисперсии D для случая несимметричного прохождения луча через секторное поле, т. е. для случая, когда углы θ и γ наклона осевого луча к прямой, проходящей через источник, вершину сектора и фокус, не равны (рис. 3):

$$S = \frac{a\alpha^2}{2}\left(\frac{\sin^2\theta}{\sin\gamma} + \frac{\sin^2\gamma}{\sin\theta}\right); \tag{5}$$

$$D = a\frac{\sin\theta}{\sin\gamma}(\sin\theta + \sin\gamma). \tag{6}$$

В нашем случае расстояние от вершины сектора до фокуса ($2a$) вдвое больше расстояния ее до источника (a), и имеют место следующие соотношения между углами θ, γ, величиной a и радиусом кривизны траектории ρ:

$$\rho = a\sin\theta = 2a\sin\gamma; \tag{7}$$

$$\sin\gamma = \frac{\sin\theta}{2}. \tag{7a}$$

Упрощая, согласно (7) и (7а), выражения для S и D, учитывая аберрацию из-за конечности вертикального угла ε и используя соотношение электронной оптики для случая, когда ширины щели и изображения равны

$$\frac{\Delta(H\rho)}{H\rho} = \frac{2S}{D}, \tag{8}$$

получим для ширины линии:

$$\frac{\Delta(H\rho)}{H\rho}=\frac{3}{4}(\alpha^2+\varepsilon^2); \qquad (9)$$

для наших углов расходимости пучка это дает:

$$\frac{\Delta(H\rho)}{H\rho}\approx 0{,}13.$$

Таким образом, при реализуемой в приборе светосиле разрешение обычного секторного спектрометра было бы недопустимо плохим.

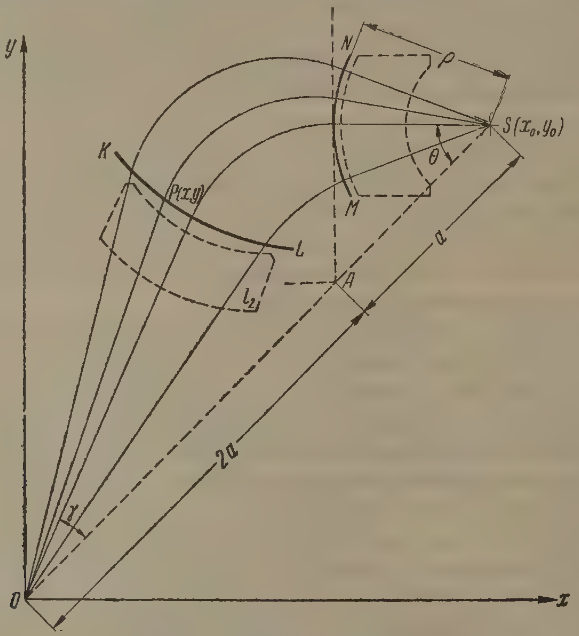


Рис. 3. К выводу уравнения кривой выходного края полюсных наконечников: $S(x_0, y_0)$ — источник; MN — входной край; $P(x, y)$ — точка касания прямой, проведенной через точку фокусировки O (в начале координат) с траекторией; KL — искомая кривая выходного края

Примененные методы фокусировки сводятся к следующему.

1. Входной край сектора выбирался в форме окружности.

2. Из выбранной точки фокуса (на продолжении прямой, проходящей через источник и вершину сектора) проводилось семейство касательных к круговым траекториям электронов в центральной плоскости симметрии. Геометрическое место точек касания определило выбранную форму выходного края сектора.

Так как полученная форма края сектора предполагает идеальную форму магнитного поля с резким обрывом, потребовались дополнительные меры.

3. Для компенсации краевых эффектов применялись корректирующие пластины (шиммы) внутри зазора у краев полюсных наконечников и экранирующие окна вне зазора.

4. При помощи специального устройства, предусмотренного в конструкции спектрометра, исследовалась фокусировка узких пучков по всей области угла 45°, и детектор электронов перемещался в камере счетчика до положения оптимального пересечения всех этих пучков.

5. Окончательное уточнение фокусировки выполнялось при помощи подбора рассеянного поля в пространстве между выходным краем сектора

Вклейка III *К докл. Э. Е. Берловича*

Рис. 4. Фотография фокуса

и экранным окном из железа армко (l_2 на рис. 3) путем подпиливания края последнего (по конструкции прибора экранное окно легко вынимается из прибора). Применение этих методов оправдывается достигнутым при их помощи улучшением разрешения в 7 раз.

Аналитическое выражение для формы края может быть получено из рис. 3, где S — источник, O — начало координат, помещенное в выбранную точку фокуса. Обозначим через $P(x, y)$ точку касания прямой, проведенной из фокуса к круговой траектории электрона в зазоре (в центральной плоскости симметрии), и найдем уравнение для координат этой точки.

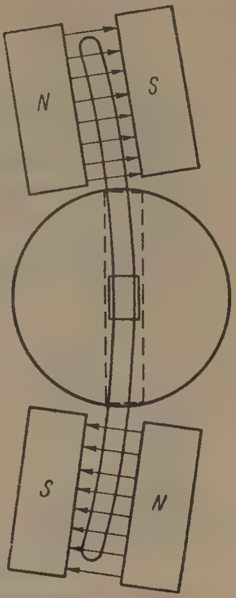


Рис. 5. Пояснение действия добавочных магнитов. Электроны, приходящие из-за чертежа, фокусируются на прямоугольную область в центре и на изогнутую щель. Плоскость фотокатода (круг) расположена перед чертежом (на расстоянии 25 мм). Пунктиром показана область на катоде, на которую наклеен кристалл. Под действием верхнего и нижнего магнитов электроны с выступающих за катод частей щели собираются к центральной области

Запишем уравнение круговой траектории (радиуса ρ), проходящей через точку $P(x, y)$, и уравнение касательной к этой круговой траектории, проходящей через начало координат

$$(x-a)^2 + (y-b)^2 = \rho^2, \tag{10}$$

$$a(x-a) + b(y-b) = -\rho^2. \tag{11}$$

Кроме того, запишем уравнение, учитывающее тот факт, что координаты центров a, b всех круговых траекторий сами лежат на окружности радиуса $\rho\sqrt{2}$ с центром в точке S:

$$(a-x_0)^2 + (b-y_0)^2 = 2\rho^2, \tag{12}$$

где x_0 и y_0 — координаты точки S (в нашем случае $x_0 = 3\rho$, $y_0 = 3\rho$).

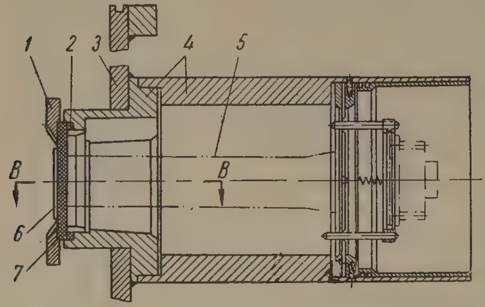
Определяя переменные координаты центров траекторий a и b из уравнений (10) и (11) и подставляя полученные для них решения в (12), получим уравнение для искомого геометрического места точек касания в следующем виде:

$$\left[\frac{x(x^2+y^2) + \rho y\sqrt{x^2+y^2}}{x^2+y^2} - x_0\right]^2 + \left[\frac{y(x^2+y^2) - \rho x\sqrt{x^2+y^2}}{x^2+y^2} - y_0\right]^2 = 2\rho^2. \tag{13}$$

Практически удобнее найти форму искомой кривой простым геометрическим построением.

Фотографическое изображение фокуса (рис. 4, вклейка III), полученное при помощи электронов конверсионной линии для перехода 238 keV в ядре ThC (линия F), представляет бледную вытянутую вертикально дугу и яркий прямоугольник в области вершины дуги. Прямоугольник изображает фокус электронов, траектории которых образуют положительные углы с осевой траекторией (эффект вертикальной фокусировки); дуга дает изображение фокуса электронов, траектории которых образуют отрицательные углы с осевой траекторией (эффект вертикальной дефокусировки). Доля электронов, соответствующих частям дуги, выходящим за пределы фотокатода, составляет ~20%.

При работе с газоразрядными счетчиками щель в стенке счетчика выпиливалась по форме фокуса. При работе со сцинтилляционными счетчиками для собирания электронов, соответствующих выступающим концам фокусной дуги, используются дополнительные малые магниты, помещенные внутри камеры счетчика (рис. 5). Щель приемной диафрагмы, искривленная по фокусной дуге, в центральной части распилена для обеспечения сбора электронов, собранных при помощи дополнительных магнитов.



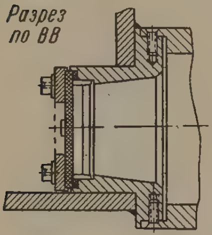


Рис. 6. Сопряжение ФЭУ и магнитной защиты с камерой. Латунная пластина (*1*) с вырезом для кристалла (*6*) прижимает плексигласовый диск (*7*) к уплотняющему резиновому шнуру (*2*). ФЭУ (*5*) помещается внутри магнитной защиты (*4*), часть которой вварена в стенку камеры (*3*)

Тонкая пластина фосфора, ширина которой обеспечивает попадание всех электронов, прошедших сквозь приемную щель, приклеена канадским бальзамом к поверхности плоского плексигласового диска толщиной 5 мм, который является одновременно окном камеры и световодом. Наружная поверхность диска сопрягается с плоскостью фотокатода при помощи вазелинового масла. Между диском и стенкой камеры находится резиновое уплотнение. Магнитная защита ФЭУ осуществляется с помощью вваренного в стенку камеры толстого цилиндра из армко-железа. В цилиндр утоплен фотокатод и прилегающая к нему область ФЭУ. Два коаксиальных цилиндра охватывают остальную часть ФЭУ.

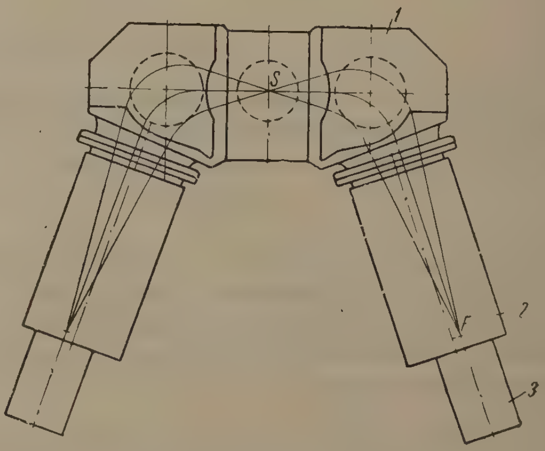


Рис. 7. Схема камеры сдвоенного магнитного спектрометра: *1* — полюсный наконечник; *2* — камера счетчика; *3* — магнитная защита ФЭУ; *S* — источник; *F* — фокус

Схема сопряжения магнитной защиты с камерой и фотокатода с окном камеры показана на рис. 6; общая схема камеры — на рис. 7; вид на оба магнита и заднюю часть камеры — на рис. 8. Примененная конструкция сдвоенного спектрометра обеспечивает магнитную независимость обеих его ветвей. На рис. 9 изображена блок-схема установки. В отличие от сцинтилляционного спектрометра совпадений здесь отсутствуют дифференциальные амплитудные анализаторы в боковых ветвях схемы тройных совпадений.

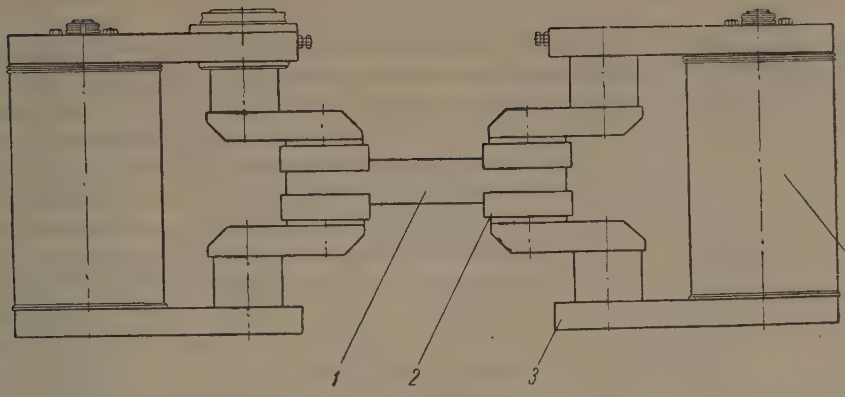


Рис. 8

Рис. 8. Сопряжение магнитов с камерой сдвоенного спектрометра (вид сзади): *1* — камера; *2* — полюсный наконечник; *3* — ярмо магнита; *4* — катушка

Рис. 9. Блок-схема электроники к сдвоенному магнитному спектрометру. K_1 и K_2—кристаллы; $Ф_1$ и $Ф_2$ — ФЭУ в магнитной защите; O_1 и O_2 — ограничители; *ЛЗ*—линия переменной задержки; *БС* — схема быстрых совпадений; *ТС* — схема тройных совпадений; $У_1$, $У_2$ и $У_3$— усилители; T_1, T_2 и T_3— дискриминаторы; *ПУ*—пересчетное устройство

Рис. 10. *а* — Парциальный β-спектр ядра ThB, идущий на уровень 238 keV ядра ThC. *б* — График Ферми для парциального β-спектра ядра ThB

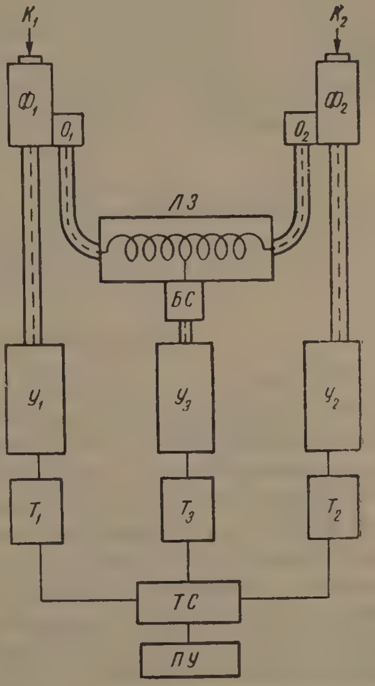


Рис. 9

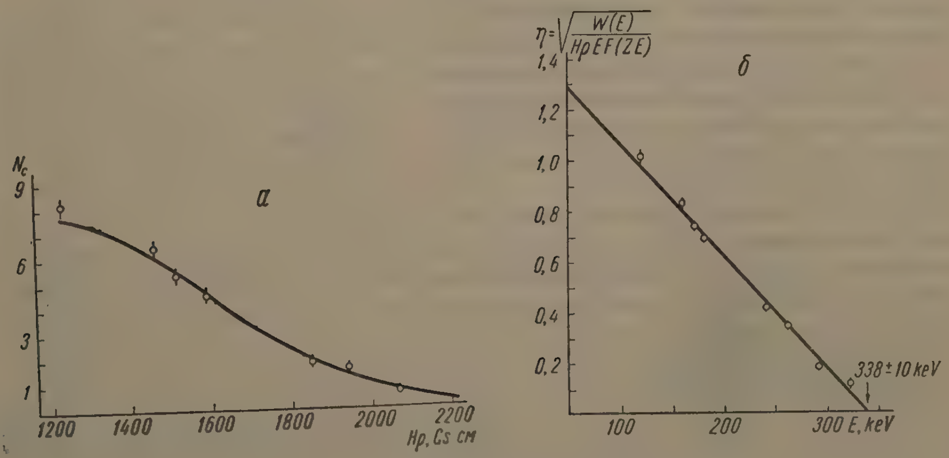


Рис. 10

Первый менее светосильный вариант сдвоенного спектрометра подобного типа был применен к исследованию схемы превращения RaB→RaC [17]. С целью градуировки описываемого здесь сдвоенного спектрометра был снят парциальный β-спектр, возникающий при распаде ThB и ведущий к возбужденному состоянию ядра ThC с энергией 238 keV. Результаты измерений представлены на рис. 10 в обычных координатах (*а*) и в координатах Ферми (*б*). Этот спектр исследовался ранее аналогичным методом Фезером [14] на сдвоенном спектрометре, представлявшем сочетание двух спектрометров с полукруговой фокусировкой, и Грошевым и Шавваловым [13] на сдвоенном линзовом спектрометре.

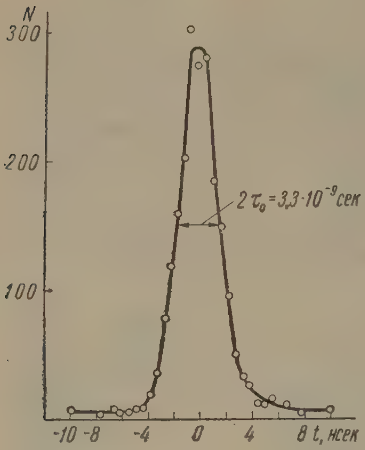


Рис. 11. Кривая совпадений квантов с энергиями 396 и 230 keV в ядре Eu^{147}

На рис. 11 представлена кривая совпадений для двух квантов с энергиями 396 и 230 keV в ядре Eu^{147}, из которой можно заключить, что время жизни уровня 230 keV составляет величину, меньшую одной наносекунды.

Другие измерения на этом приборе будут описаны позднее.

Сдвоенный β—γ-спектрометр совпадений

В отличие от сдвоенного магнитного спектрометра совпадений в этом приборе имеется лишь одна магнитная ветвь; другой ветвью является сцинтилляционный спектрометр для регистрации γ-лучей. Подобные спектрометры совпадений описаны в ряде работ [18—20].

В качестве фосфоров в сцинтилляционной ветви прибора могут быть применены как монокристаллы йодистого натрия, так и органические сцинтилляторы. Магнитная ветвь представляет описанный выше широкоугольный спектрометр с улучшенной фокусировкой. β — γ-Спектрометр совпадений как по светосиле, так и по энергетическому разрешению занимает промежуточное место между сдвоенным сцинтилляционным спектрометром и сдвоенным магнитным спектрометром. В случае кристаллов йодистого натрия энергетическое разрешение лучше, чем в случае органических фосфоров; однако при этом ухудшается временно́е разрешение схемы совпадений.

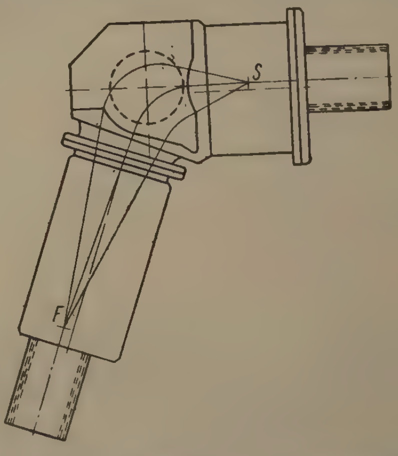


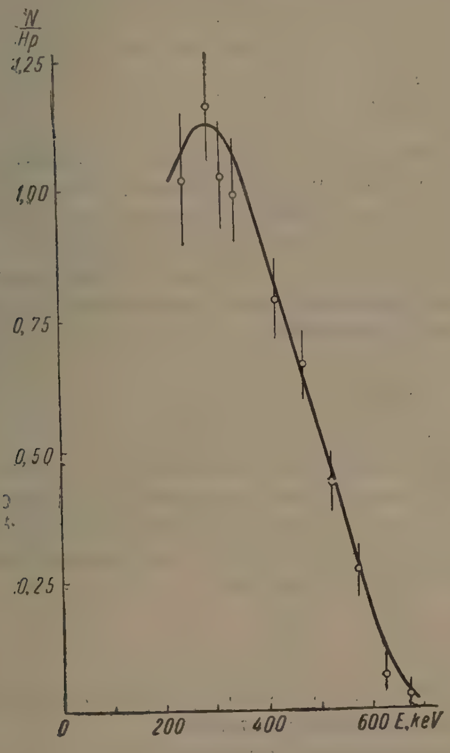
Рис. 12. Схема β — γ-спектометра
паданий: *S* — источник; *F* — фокус

Как и в магнитной ветви, сопряжение фотокатода ФЭУ, помещенного в защитном кожухе из армко-железа вне камеры спектрометра, с кристаллом, помещенным внутри камеры в непосредственной близости к источнику, осуществляется посредством световода, проходящего сквозь отверстие в стенке камеры. В этом случае используются световоды длиной 50÷80 мм в виде тел вращения, форма которых со стороны фосфора наиболее выгодна для собирания света, оканчивающихся цилиндром в области отверстия в стенке камеры.

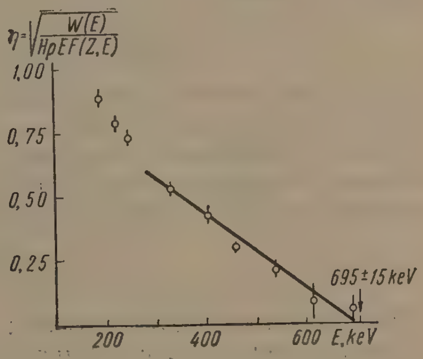
Общая схема β — γ-спектрометра совпадений показана на рис. 12. Блок-схема установки аналогична блок-схемам для сдвоенного сцинтилляционного и сдвоенного магнитного спектрометров. Она включает переменную линию задержки, удобную для измерения времен жизни уровней. Дифференциальный амплитудный анализатор включен лишь в одной (сцинтилляционной) ветви схемы тройных совпадений.

Спектрометр допускает исследование совпадений типов β — γ, *e* — γ, *O*—γ, *e*—*X*, *O*—*X*, *O*—γ, *e*—α, β—*e*. Для исследования β—*e*-совпадений электроны распада могут регистрироваться в сцинтилляционной ветви, а электроны внутренней конверсии — в магнитной.

На рис. 13 показаны результаты измерения парциального β-спектра Rb^{86}, идущего на возбужденный уровень ядра Sr^{86}. Другие измерения на этом приборе будут описаны подробно в отдельной статье.



а



б

Рис. 13. *а* — Парциальный β-спектр ядра Rb^{86}, идущий на уровень ядра Sr^{86} с энергией 1080 keV. *б* — График Ферми для парциального β-спектра ядра Rb^{86}

Заключение

Как очевидно из предыдущего, описанные три спектрометра взаимно дополняют друг друга в спектрометрических исследованиях по методу совпадений. Каждый из них имеет свои преимущества по сравнению с остальными и в то же время в других отношениях им уступает. Так, сдвоенный сцинтилляционный спектрометр совпадений, имея наибольшую светосилу и, таким образом, лучшее значение отношения $\frac{N_{1,2}}{N_c}$ и позволяя вести исследования с источниками малой удельной активности, значительно уступает сдвоенному магнитному спектрометру по энергетическому разрешению. Вследствие этого при исследовании сложных схем радиоактивных превращений следует отдать предпочтение сдвоенному магнитному спектрометру совпадений.

Сдвоенный β — γ-спектрометр совпадений занимает промежуточное положение. Однако в некоторых случаях он может оказаться наиболее подходящим прибором, например, когда изучаемая схема превращения не очень сложна или если для выделения совпадений определенного вида нет необходимости в детальном энергетическом анализе в обеих ветвях, хотя бы потому, что одно из излучений представляет наиболее жесткую компоненту в спектре. В этом случае нет надобности пользоваться сдвоенным магнитным спектрометром и отказываться от использования лучшей, по сравнению с ним, светосилы β — γ-спектрометра.

При выборе между тремя приборами для решения определенной конкретной задачи необходимо учитывать также область энергий γ-излучения и соотношения между величинами эффективных сечений фотоэффекта и комптон-эффекта и коэффициентами внутренней конверсии.

Так как в принципе желательно, чтобы любая установка, используя метод совпадений, имела хорошую светосилу, хорошее энергетическое разрешение и хорошее временно́е разрешение, то можно было бы ввести следующую количественную характеристику для такого рода устройств:

$$\xi = \frac{\omega_1\omega_2}{2\tau\eta_1\eta_2}. \qquad (14)$$

Эта величина ξ растет с улучшением всех перечисленных параметров: с увеличением светосилы, уменьшением полуширины линий и уменьшением разрешающего времени схемы совпадений. Предполагается, что величина 2τ соответствует полной эффективности счета совпадений.

Легче всего определить величину ξ для сдвоенного магнитного спектрометра, у которого и светосила, и полуширина линий имеют вполне определенные значения. В случае нашего сдвоенного магнитного спектрометра получаем

$$\xi = \frac{\omega_1\omega_2}{2\tau\eta_1\eta_2} = \frac{10^{-2}\cdot 10^{-2}}{2\cdot 10^{-2}\cdot 2\cdot 10^{-2}\cdot 4\cdot 10^{-9}} \approx 6\cdot 10^7.$$

Для сдвоенного сцинтилляционного спектрометра оценить величину ξ значительно труднее, так как энергетическое разрешение является функцией энергии, и величины η_1 и η_2 для разных энергий оказываются разными. Принимая совсем грубо для малых энергий полуширину фотопика равной 20% и телесные углы по 0,2 от 4π, имеем

$$\xi = \frac{0{,}2\cdot 0{,}2}{0{,}2\cdot 0{,}2\cdot 2\cdot 10^{-8}} \approx 5\cdot 10^7.$$

Соответственно, для больших энергий, при которых разрешение существенно улучшается, и величина ξ оказывается большей.

Наконец, также весьма грубо можно оценить значение для β — γ-спектрометра:

$$\xi = \frac{10^{-2}\cdot 0{,}2}{2\cdot 10^{-2}\cdot 0{,}2\cdot 2\cdot 10^{-8}} \approx 2{,}5\cdot 10^7.$$

Если в двух последних приборах в качестве фосфора в сцинтилляционных ветвях применить органические кристаллы, разрешающее время уменьшится, но ухудшится энергетическое разрешение.

Несмотря на грубость оценок значений величины ξ для сдвоенного сцинтилляционного спектрометра и β — γ-спектрометра совпадений, видно, что в общем она во всех трех случаях имеет близкие значения. Это можно толковать в том смысле, что в спектроскопических исследованиях приборы всех трех типов по сумме и качеству доставляемой информации имеют приблизительно одинаковое значение. Они, следовательно, приблизительно в одинаковой мере дополняют друг друга.

Автор благодарит: А. В. Камаева за участие при наладке β — γ-спектрометра совпадений и измерений парциального β-спектра Rb^{86}; И. М. Белоусова за участие в наладке сдвоенного магнитного спектрометра совпадений и измерении парциального β-спектра ThB; А. И. Кислякова, В. В. Ильина и Т. Бэдикэ — за наладку высоковакуумной системы к сдвоенному магнитному спектрометру, работу по исследованию фотоэлектронных умножителей и измерение кривой совпадений квантов Eu^{147}.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Берлович Э., Изв. АН СССР. Сер. физ., **19**, 343 (1955).
2. Митчелл А., Сб. Бета- и гамма-спектроскопия, под ред. К. Зигбана, стр. 203.—Физматгиз, М., 1959.
3. Берлович Э., Приборы и техника эксперимента, *1*, 68 (1958).
4. Bell R., Graham R., Petch H., Canad. J. Phys., **30**, 35 (1952).
5. Post R., Shiff L., Phys. Rev., **80**, 1113 (1950).
6. Берлович Э., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1438 (1956).
7. Берлович Э., Ж. эксперим. и теор. физ., **33**, 1522 (1957).
8. Берлович Э., Гротовский К., Бониц М., Городинский Г., Ж. эксперим. и теор. физ., **33**, 1523 (1957).
9. Berlovich E., Grotovski K., Bonitz M., Breslav K., Preobrazhensky B., Nucl. Phys., **6**, 672 (1958).
10. Берлович Э., Флейшер В., Бреслав В., Преображенский Б., Ж. эксперим. и теор. физ., **36**, 1589 (1959).
11. Берлович Э., Шпляев Б., Приборы и техника эксперимента, *1*, 62 (1958).
12. Берлович Э., Клементьев В., Флейшер В., Ларионов О., Муртазин Ф., Апостолов Д., Ж. эксперим. и теор. физ., **37**, 1202 (1959).
13. Грошев Л., Шавтвалов Л., Докл. АН СССР, **68**, 257 (1949); Сергиенко В., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 198 (1958).
14. Feather N., Kyles J., Pringle R., Proc. Phys. Soc., London, **66**, 466 (1948).
15. Gerholm T., Rev. Scient. Instrum., **26**, 1069 (1955).
16. Берлович Э., Изв. АН СССР. Сер. физ., **18**, 589 (1954).
17. Берлович Э., Изв. АН СССР. Сер. физ., **16**, 314 (1952).
18. Muether H., Ridgway S., Phys. Rev., **80**, 750 (1950).
19. Ketele B., Zeldes H., Brosi A., Dandl R., Phys. Rev., **84**, 585 (1951).
20. Björnholm S., Nielsen O., Sheline R., Nature, **178**, 1110 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Г. Е. КОЧАРОВ и М. А. ЯМЩИКОВ

ИОНИЗАЦИОННАЯ КАМЕРА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Импульсная ионизационная камера находит большое применение при изучении ядерных реакций и исследовании α-спектров как долгоживущих изотопов, так и короткоживущих, часто получаемых в малых количествах. Это объясняется большой светосилой ионизационных камер. Достигнутое за последние годы улучшение разрешающей способности по энергии [1, 2] расширяет возможности ионизационных камер. Развитие методики идет, в частности, по пути исследования совпадений α-частиц с электронами конверсии [3]. Регистрация электронов конверсии производится пропорциональным счетчиком, помещенным внутри ионизационной камеры.

Для расширения области энергий регистрируемых электронов и уменьшения фона мягких электронов можно поместить пропорциональный счетчик в магнитное поле [4]. При этом в случае α — e_K-совпадений ионизационная камера также оказывается в магнитном поле. В связи с этим возникает вопрос об особенностях работы ионизационной камеры в магнитном поле. Изучение работы ионизационной камеры в магнитном поле необходимо для правильного выбора геометрии и режима работы камеры. Кроме того, при помещении ионизационной камеры в магнитное поле можно уменьшить влияние электронов конверсии на α-спектр. Как известно [2, 5], электроны конверсии, сопровождающие α-распад, искажают энергетическое распределение α-частиц, а именно, одной группе α-частиц соответствуют несколько значений энергии. При помещении ионизационной камеры в магнитное поле электроны конверсии (двигаясь в общем случае по винтовым линиям) будут закручиваться обратно на источник, и создаваемая ими ионизация уменьшится вследствие того, что не весь пробег электрона будет укладываться в объеме камеры. В результате должны улучшаться условия выделения тонкой структуры α-спектров.

Влияние магнитного поля на радиоаппаратуру

Помещение ионизационной камеры в магнитное поле ($H_{\max} = 3{,}5$ kOe) потребовало принятия определенных мер для исключения его влияния на работу радиоаппаратуры. В наиболее сильном рассеянном поле магнита (до 1 kOe) находились предусилители обоих каналов, которые крепились непосредственно к корпусу камеры. На них и было обращено первоочередное внимание. Корпуса и кожухи предусилителей были изготовлены из железа для магнитной экранировки. Это оказалось недостаточным. Радиолампы в предусилителях (6Ж1П) были помещены в экранирующие колпаки из армко-железа (толщина стенок 1,5 мм). Без принятия этих мер под влиянием магнитного поля уменьшается анодный ток и коэффициент усиления. Остальная часть радиоаппаратуры была удалена на расстояние 3 м от магнита. Для проверки независимости работы радиоаппаратуры от магнитного поля на вход предусилителя был подан стандартный импульс от генератора. После включения магнитного поля амплитуда не изменялась с точностью до 0,05%. Также не было заметно изменения среднеквадратичного значения радиотехнического шума.

Движение электронов ионизации при наличии магнитного поля

Рассмотрим влияние магнитного поля на траекторию электронов ионизации. Решение этого вопроса необходимо для правильного выбора геометрии камеры, предназначенной для работы в магнитном поле. Знание траектории необходимо для объяснения влияния магнитного поля на амплитуду импульса.

При наличии магнитного поля, направленного перпендикулярно к электрическим силовым линиям, на электроны действуют две взаимно перпендикулярные силы—электрическая и магнитная. В результате электроны будут дрейфовать под некоторым углом γ по отношению к электрическим силовым линиям (рис. 1). При этом увеличивается время движения электронов, что приводит к увеличению времени нарастания импульсов на электродах. Измерив это время можно определить направление движения электронов.

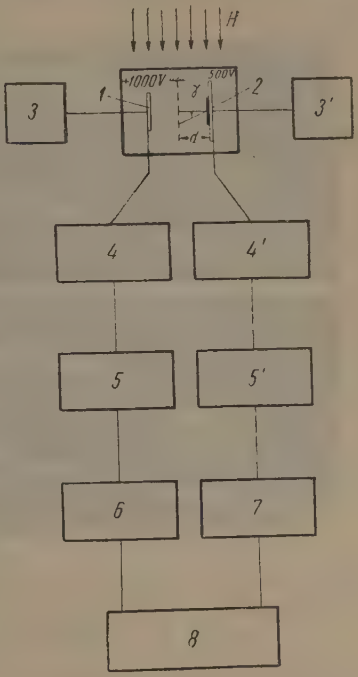


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 — собирающий электрод; 2 — высоковольтный электрод; 3 и 3' — ВСЭ-2500; 4 и 4' — предусилители; 5 и 5' — усилители; 6 — ограничитель; 7 — одноканальный анализатор; 8 — 28-канальный анализатор. γ — угол между направлением движения электронов при наличии магнитного поля и нормалью к высоковольтному электроду

Нетрудно показать, что скорость дрейфа электронов в газе при наличии магнитного поля равна:

$$W_H = \frac{W_E}{1+\gamma^2\tau^2}, \qquad (1)$$

где $\gamma = \frac{eH}{mc}$; τ — среднее время между соседними столкновениями электрона с атомами газа; W_E — скорость дрейфа электронов при отсутствии магнитного поля.

Из формулы (1) следует, что время движения электронов от высоковольтного электрода до сетки равно:

$$t_H = \frac{d}{W_H} = t_E\,(1+\gamma^2\tau^2), \qquad (2)$$

где t_E — то же время в отсутствие магнитного поля.

Для экспериментального определения t_H использовались импульсы, возникающие на высоковольтном электроде. С выхода широкополосного усилителя импульсы подавались на осциллограф ИО-4 и фотографировались. На снимке появлялся целый набор импульсов («прямоугольник») Импульсы с максимальной амплитудой соответствуют α-частицам, вылетевшим параллельно плоскости источника, а с минимальной — α-частицам, вылетевшим перпендикулярно. Определялись время нарастания максимального импульса и его амплитуда в зависимости от E/p (E — напряженность электрического поля; p — давление газа в камере).

На рис. 2 показана одна из фотографий импульсов на высоковольтном электроде. Ясно виден эффект влияния магнитного поля (увеличение времени нарастания и уменьшение амплитуды импульса). Результаты опытов представлены на рис. 3 и 4. Из полученных данных следует, что в определенной области значений E/p время движения электронов в магнитном поле заметно возрастает. При использовании узкополосных усилителей (обычные рабочие условия) это приведет к ухудшению разрешающей способности по энергии [5, 6]. Как видно из рис. 4, в магнитном поле насыщение достигается при больших значениях E/p.

По времени нарастания импульсов и расстоянию между электродами можно определить скорость дрейфа электронов (рис. 5, 6). На рис. 6 показана также вычисленная по формуле (1) зависимость скорости дрейфа электронов от E/p в магнитном поле. Совпадение экспериментальной зависимости с расчетной хорошее. Установив, таким образом, что в магнитном поле падает подвижность (или скорость дрейфа) электронов, можно качественно объяснить падение амплитуды импульса в магнитном поле (рис. 4). Это может происходить за счет увеличения рекомбинации. При наличии магнитного поля электроны дольше находятся около положительных ионов, поэтому возрастает вероятность рекомбинации.

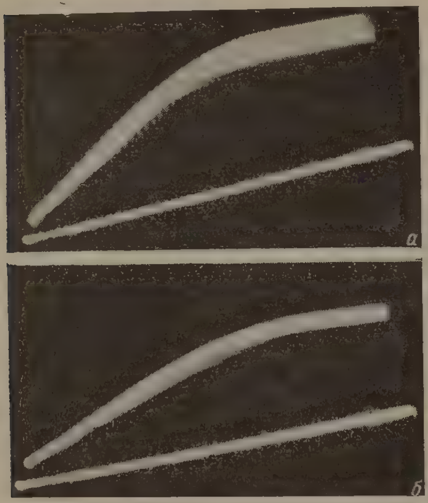


Рис. 2. Осциллограммы импульсов на высоковольтном электроде: *а* — $H = 0$; *б* — $H = 3500$ Ое

При помещении ионизационной камеры в магнитное поле особое значение приобретает процесс диффузии, в результате чего электроны в области между высоковольтным электродом и сеткой «сдуваются» на стенки камеры. Так, например, при $d = 5{,}5$ см (рис. 1) амплитуда импульсов на собирающем электроде при наличии магнитного поля падала почти в два раза, а разрешающая способность резко ухудшалась. Следует отметить, что при этом не изменялась амплитуда импульса на высоковольтном электроде. Это и понятно. Оседание электронов на стенки камеры не влияет на амплитуду импульса на высоковольтном электроде, так как импульс на высоковольтном электроде обусловлен положительными ионами.

После уменьшения расстояния d до 3 см уменьшения амплитуды импульса на собирающем электроде не наблюдалось.

Влияние магнитного поля на электроны конверсии

Точное рассмотрение вопроса о влиянии магнитного поля на электроны конверсии представляется сложным, поэтому при нашем рассмотрении вводились следующие предположения.

1. Ионизация равномерна по треку.
2. Электрическое поле не влияет на траекторию электронов конверсии.
3. Движение электронов рассматривается как происходящее в вакууме (с точки зрения постоянства энергии).

Остановимся на этих допущениях. Первое предположение позволяет считать импульс от электронов конверсии пропорциональным остаточному пробегу. На самом деле удельная ионизация возрастает к концу пробега. Это приведет к отклонению от линейности уменьшения импульса от электронов конверсии с ростом магнитного поля, но не изменит характера зависимости.

Для строгого решения вопроса нужно рассматривать движение электронов конверсии в скрещенных электрическом и магнитном полях. При такой комбинации полей электроны движутся по трохоиде. Можно, однако, показать, что в нашем случае ($E_{e_K} = 30 \div 50$ keV; $E = 100 \div 200$ V^{-1} см;

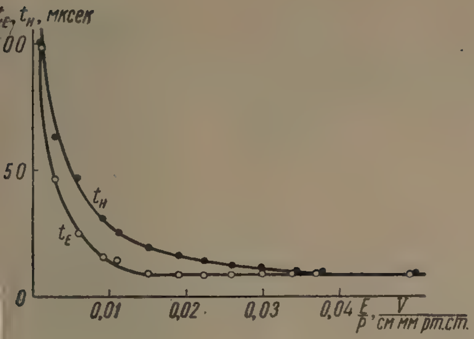


Рис. 3

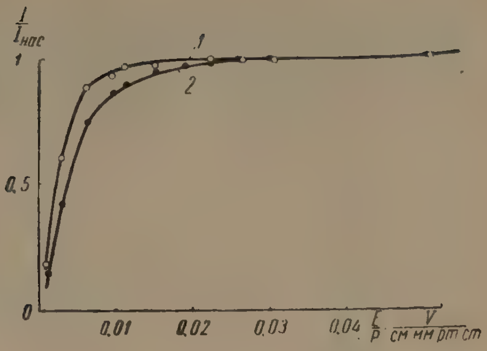
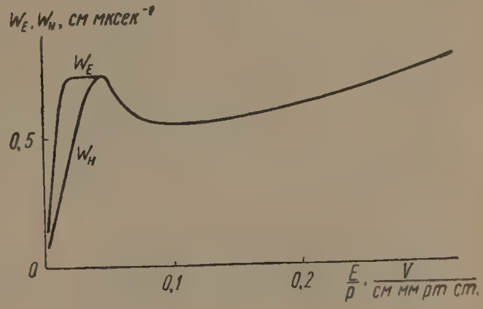


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость времени движения электронов ионизации от E/p

Рис. 4. Зависимость амплитуды импульса на высоковольтном электроде от E/p: $1 - H = 0$; $2 - E = 3500$ Oe

ис. 5. Зависимость скорости дрейфа электронов от E/p в химически чистом аргоне. $W_E - H = 0$; $W_H - H = 3500$ Oe



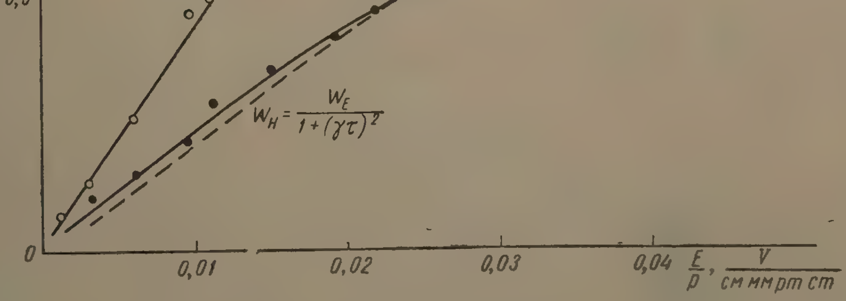


Рис. 6. То же, что и на рис. 5. Пунктирной кривой представлена расчетная зависимость

$H \approx 3$kOe) трохоида за один период очень мало отличается от окружности. Этим и объясняется второе допущение.

Третье допущение является самым серьезным. Двигаясь в среде, электрон конверсии постепенно теряет свою энергию. Одновременно уменьшается радиус кривизны его траектории, электрон движется по спирали. Таким образом, наибольшие отклонения траектории электрона от окружности будут иметь место в конце пробега. Однако с ростом магнитного поля в рабочем объеме камеры остается та часть пробега, которая соответствует все меньшей потере энергии, и отклонения траектории от окружности уменьшаются. Итак, с ростом магнитного поля наше рассмотрение все более будет соответствовать истине.

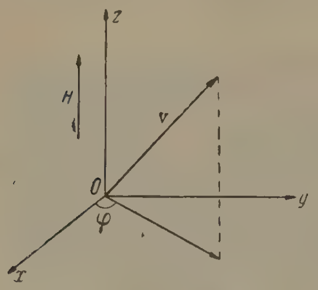


Рис. 7. Иллюстрация к расчетам траекторий электронов в магнитном поле. Магнитное поле направлено по оси OZ, электрическое противоположно оси Oy; φ — угол между проекцией скорости электрона на плоскость xOy и осью Ox

Из уравнения движения электрона в магнитном поле можно получить зависимость отстаточного пробега электрона R от магнитного поля:

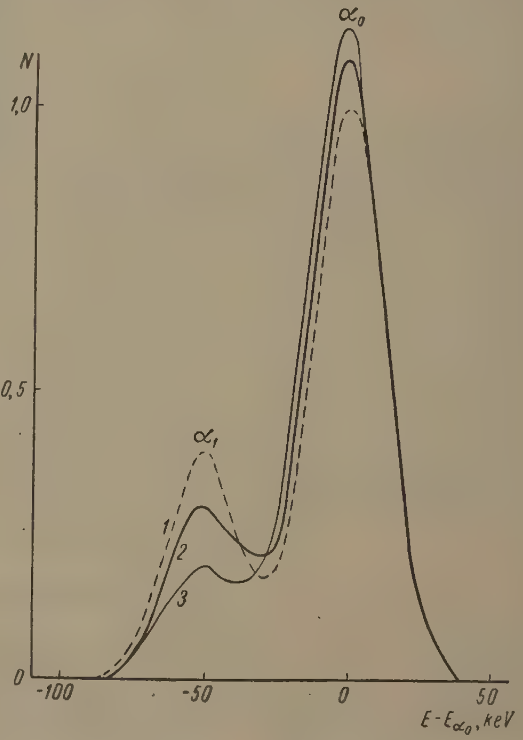


Рис. 8. Спектр α-частиц U^{234} (расчетный, с учетом разрешающей способности прибора). Расстояние между линиями α_0 и α_1 равно 50 keV: *1* — α-спектр при полном отсутствии эффекта электронов конверсии; *2* и *3* — α-спектр с учетом эффекта электронов конверсии: *2* — $H = 3500$ Oe; *3* — $H = 0$

$$R = 2\rho(\pi - \varphi), \tag{3}$$

где ρ — радиус кривизны траектории электрона в магнитном поле (направления электрического и магнитного полей показаны на рис. 7).

Учитывая изотропность излучения электронов при помощи соотношения (3), можно построить энергетический спектр электронов конверсии при данном значении магнитного поля. Зная энергетический спектр электронов, можно построить спектр α-частиц с учетом эффекта электронов конверсии (рис. 8).

При построении спектра считалось, что полуширина отдельной α-линии равна 30 keV. Форма линий принималась гауссовой (пунктирная кривая представляет α-спектр при полном отсутствии эффекта электронов конверсии). Из рис. 8 следует, что при наличии магнитного поля должна увеличиться интенсивность группы α_1.

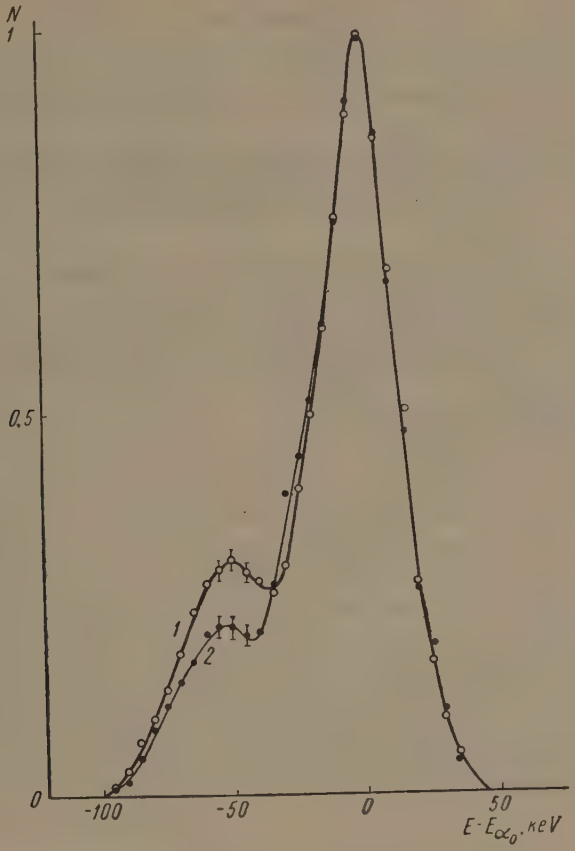


Рис. 9. Экспериментальный α-спектр U^{234}: *1* — $H = 3500$ Oe; *2* — $H = 0$

Экспериментально снятый спектр α-частиц U^{234} представлен на рис. 9. В магнитном поле действительно наблюдается увеличение интенсивности группы α_1, причем относительное увеличение интенсивности совпадает с расчетным значением, получаемым из рис. 8.

Влияние магнитного поля на δ-электроны

α-Частица при ионизации образует наряду с медленными электронами также и быстрые, так называемые δ-электроны, максимальная энергия которых для α-частиц с энергией 5 MeV равна 2,5 keV. На образование δ-электронов уходит почти 70% энергии α-частиц. Эти электроны также производят ионизацию газа. В ионизационной камере измеряется полная ионизация. В связи с этим при помещении ионизационной камеры в магнитное поле возможно уменьшение полной ионизации из-за закручивания δ-электронов на источник, что приведет к уменьшению амплитуды импульса от α-частицы. Очевидно, что наиболее сильно должна уменьшиться ионизация от параллельно вылетевшей α-частицы.

Для оценки этого эффекта регистрировались те импульсы с собирающего электрода, которые соответствуют α-частицам, вылетевшим под углом от 90° до 90°— β, где β равняется нескольким градусам (угол отсчитывается от нормали к источнику частиц). Уменьшение амплитуды импульса при помещении ионизационной камеры в магнитное поле менее 1 %. Таким образом, влиянием магнитного поля на δ-электроны можно пренебречь. Следует отметить, что при полях, используемых в нашем опыте, траектории α-частиц практически не изменяются.

Заключение

1. Полученные экспериментальные результаты позволяют правильно выбрать геометрию и режим работы ионизационной камеры в магнитном поле.

2. При правильном выборе геометрии и режима работы камеры магнитное поле не влияет на разрешающую способность прибора.

3. Возможно уменьшение эффекта электронов конверсии путем применения магнитного поля.

4. Следует отметить, что помещение ионизационной камеры в магнитное поле особо полезно при работе непосредственно на пучке ускоренных частиц, а также при исследовании α-спектров в условиях сильного β-фона.

В заключение авторы выражают благодарность А. П. Комару за внимание к работе.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Engelkemeir D. W., Magnusson L. B., Rev. Scient. Instrum., **26**, 295 (1955).
2. Бочагов Б. А., Комар А. П., Кочаров Г. Е., Ж. эксперим. и теор. физ., **32**, 5 (1957).
3. Комар А. П., Королев Г. А., Кочаров Г. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 7 (1958).
4. Curran S. C., Cocroft A. L., Insch G. M., Proc. Phys. Soc. A, **63**, 845 (1950).
5. Кочаров Г. Е., Комар А. П., Королев Г. А., Ж. эксперим. и теор. физ., **36**, 68 (1959).
6. Harvey B. G., Jackson H. G., Eastwood T. E., Hanna G. S., Canad. J. Phys., **35**, 3 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Г. А. КОРОЛЕВ и Г. Е. КОЧАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ НА СЕТКЕ ИОНИЗАЦИОННОЙ КАМЕРЫ

Введение

Импульсные ионизационные камеры в настоящее время широко используются для изучения ядерных реакций, в α-спектроскопии и т. д. Введение экранирующей сетки в ионизационную камеру позволило перейти к электронному импульсу, что увеличило разрешающую способность по времени и по энергии. Использование импульсов с различных электродов камеры и в различных комбинациях совпадений и антисовпадений дает возможность регистрировать не только энергию частиц, но также их угловое распределение, место вылета частиц (в случае ядерных реакций), значительно уменьшить фон. Введение в камеру второй сетки, которая становится экранирующей, позволяет использовать импульс с первой сетки, амплитуда которого зависит от угла вылета частицы [1, 2].

Вопрос о форме импульсов с собирающего и высоковольтного электродов, о выборе наилучшей полосы пропускания усилителя достаточно полно рассмотрен в ряде работ [3, 4]. При этом основным критерием выбора полосы пропускания усилителя служит максимальное отношение сигнала к шуму. Ниже будет показано, что в случае импульсов сетки оптимальная полоса пропускания определяется, в основном, условием сохранения функции углового распределения.

Форма импульсов на сетке ионизационной камеры

Рассмотрим ионизационную камеру с двумя сетками и найдем форму импульса напряжения, возникающего на первой сетке (вторая сетка заземлена) (рис. 1).

Пусть в момент времени $t = 0$ из источника, расположенного на высоковольтном электроде, вылетела α-частица под углом θ относительно нормали к электроду и создала в рабочем объеме камеры N пар ионов. При движении к собирающему электроду электроны наводят на сетке заряд (соответственно на емкости сетки C возникает импульс напряжения).

Вычислим величину этого импульса при следующих предположениях: 1) диффузия «электронного следа» отсутствует; 2) плотность ионизации вдоль трека α-частицы постоянна; 3) в газе камеры отсутствуют электроотрицательные примеси.

Для удобства расчета рассмотрим наводимый потенциал в различные интервалы времени.

1. Электроны движутся к сетке, и первый из них достигает сетки:

$$0 \leqslant t \leqslant \frac{d - R\cos\theta}{w_1},$$

где R — пробег α-частицы; d — расстояние между высоковольтным электродом и сеткой; w_1 — скорость дрейфа электронов в первой области (рис. 1).

Пространство между высоковольтным электродом и сеткой можно рассматривать как двухэлектродную камеру, где сетка играет роль собирающего электрода. При замене сетки сплошной проводящей плоскостью потенциал плоскости следует взять отличающимся от потенциала сетки на величину $\Delta V = l(E_2 - E_1)$ [5], где l — параметр, зависящий от геометрии сетки; E_1 и E_2 — напряженности поля, соответственно в областях I и II (рис. 1). При обычной геометрии сетки и камеры потенциал проводящей плоскости практически не отличается от потенциала сетки. Поэтому при определении потенциала, наводимого на сетку единичным зарядом e, можно пользоваться формулой, полученной для двухэлектродной камеры [6]:

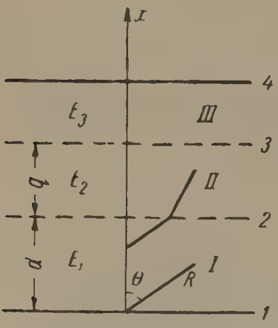


Рис. 1. Схема камеры: *1* — высоковольтный электрод с источником частиц; *2* — первая сетка; *3* — вторая (экранирующая) сетка; *4* — собирающий электрод; потенциалы на электродах выбраны так, что $E_3 > E_2 > E_1$. Пробег частицы R укладывается в объеме между высоковольтным электродом и сеткой

$$\varphi = \frac{ex}{Cd},$$

где x — расстояние от высоковольтного электрода до единичного заряда e.

В начальный момент времени электроны и положительные ионы, образованные α-частицей, находятся на одинаковом расстоянии от сетки; поэтому полный наведенный потенциал равен нулю. За время собирания электронов ионы практически остаются неподвижными, так что наведенный ими положительный потенциал постоянен, в то время как отрицательный потенциал, наводимый электронами, возрастает по мере их приближения к сетке.

В рассматриваемом интервале времени суммарный потенциал, наведенный на сетке, получается отрицательным и линейно убывает:

$$\varphi_1 = -\frac{Ne}{C} \cdot \frac{w_1 t}{d}.$$

2. Интервал времени с момента, когда первый электрон достигает сетки, до момента, когда последний электрон уходит за сетку:

$$\frac{d - R\cos\theta}{w_1} \leqslant t \leqslant \frac{d}{w_1}.$$

Для исключения возможности оседания электронов на сетку напряженности электрического поля в областях I и II (рис. 1) выбираются так, что $E_2 > E_1$. В результате этого электроны в области II движутся в $\frac{w_2}{w_1}$ раз быстрее * (w_2 — скорость дрейфа в области II). Электронный трек «растягивается» и «преломляется», т. е. меняется угол относительно нормали.

Потенциал, наводимый на сетке, определяется суммарным действием положительных ионов и электронов в областях I и II и изменяется со временем по параболе, проходя через минимум:

$$\varphi_2 = -\frac{Ne}{C}\left(1 - \frac{R}{d}\cos\theta + \frac{w_1}{d}t' - \frac{w_1^2 m}{2dR\cos\theta}t'^2\right),$$

---

* Следует отметить, что не всегда $w_2 > w_1$, хотя и $E_2 > E_1$ (см., например, [7]).

где

$$m=1+\frac{T_1}{T_2};\quad T_1=\frac{d}{w_1};\quad T_2=\frac{q}{w_2};\quad t'=t-\frac{d-R\cos\theta}{w_1};$$

q — расстояние между первой и второй сетками.

3. Интервал времени с момента, когда последний электрон уходит за первую сетку, до момента, когда первый электрон достигает второй сетки:

$$\frac{d}{w_1}\leqslant t\leqslant\frac{d}{w_1}+\frac{q}{w_2}-\frac{R\cos\theta}{w_1}.$$

Потенциал линейно нарастает со временем:

$$\varphi_3=-\frac{Ne}{C}\left(1-\frac{R\cos\theta}{2dm}-\frac{w_2}{q}\,t''\right),$$

где

$$t''=t-\frac{d}{w_1},$$

4. Интервал времени, в течение которого электронный трек проходит через вторую сетку:

$$\frac{d}{w_1}+\frac{q}{w_2}-\frac{R\cos\theta}{w_1}\leqslant t\leqslant\frac{d}{w_1}+\frac{q}{w_2},$$

Потенциал со временем изменяется по параболе, достигая максимума:

$$\varphi_4=-\frac{Ne}{C}\left(\frac{mR\cos\theta}{2d}-\frac{w_2}{q}\,t'''+\right.$$
$$\left.+\frac{w_1w_2}{2qR\cos\theta}\,t'''^2\right),$$

где

$$t'''=t-\frac{d}{w_1}-\frac{q}{w_2}+\frac{R\cos\theta}{w_1}.$$

5. Все электроны ушли за вторую сетку:

$$t\geqslant\frac{d}{w_1}+\frac{q}{w_2}.$$

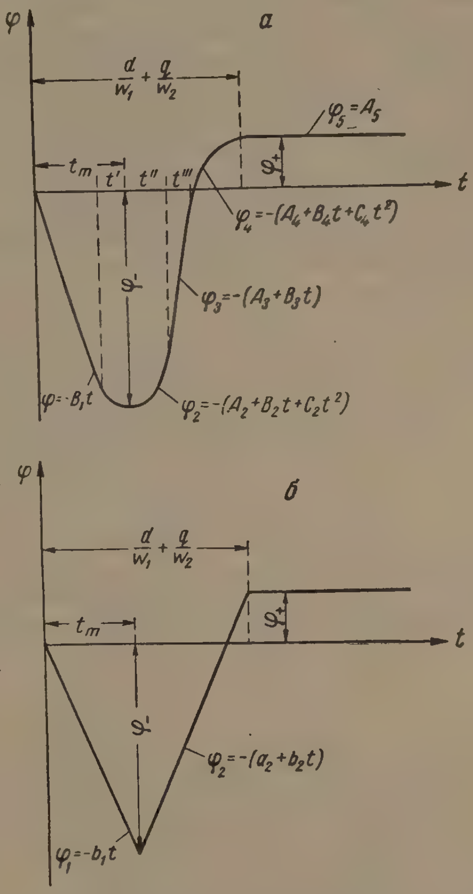


Рис. 2. Форма импульса на сетке: *а* — точная; *б* — приближенная

Потенциал, наведенный на сетке, вызван только положительными ионами:

$$\varphi_5=\varphi_+=\frac{Ne}{C}\cdot\frac{X}{d}\cos\theta, \tag{1}$$

где X — расстояние центра тяжести ионов от начала трека α-частицы. В случае равномерной ионизации $X=R/2$.

Полученная общая форма импульса на сетке приводится на рис. 2,*а*. Импульс состоит из двух частей — отрицательной части φ_- и положительной φ_+. Отрицательный импульс достигает максимальной величины за время

$$t_m=\frac{d-R\,(1-{}^1/m)\cos\theta}{w_1}, \tag{2}$$

при этом его амплитуда является линейной функцией $\cos\theta$:

$$\varphi_-=-\frac{Ne}{C}\left[1-\frac{R}{d}\left(1-\frac{1}{2m}\right)\cos\theta\right]. \tag{3}$$

Таким образом, зависимость амплитуды от угла вылета α-частицы выражена как в положительной (1), так и в отрицательной части (3) импульса с сетки.

Выбор полосы пропускания при работе с отрицательными импульсами сетки

Известно, что в усилителях импульсов всегда стремятся получить наивысшее отношение сигнала к шуму. Это отношение зависит как от параметров первой лампы предусилителя, так и от полосы пропускания усилителя, которая определяется дифференцирующей и интегрирующей цепью. В случае отрицательных импульсов сетки выбор полосы пропускания играет тем более важную роль, что цепи дифференцирования и интегрирования оказывают существенно различное влияние на импульсы частиц, вылетевших под разными углами. При этом угловое распределение импульсов будет искажаться.

Расчет импульса на выходе дифференцирующей и интегрирующей цепей показал, что выходной импульс достигает максимума за время $T_\text{м}$, которое определяется из уравнения

$$e^{-\frac{T_\text{м}}{T_\text{и}}} \cdot \frac{1-\frac{T_\text{и} dm}{TR\cos\theta}\cdot e^{\frac{T_1}{T_\text{и}}\left(1-\frac{R}{d}\cos\theta\right)}}{\frac{T_\text{и} dm\,(p-1)}{T_1 R\cos\theta}} - \frac{T_1 R\cos\theta}{T_\text{и}\,dm\,(p-1)}\times$$

$$\times\left\{1-\frac{T_\text{и} dmp}{T_1 R\cos\theta}\cdot e^{\frac{T_1}{T_\text{и} p}\left(1-\frac{R}{d}\cos\theta\right)}\right\} e^{-\frac{T_\text{м}}{T_\text{и} p}} = 1, \tag{4}$$

где $p = T_\text{д}/T_\text{и}$; $T_\text{д}$ и $T_\text{и}$ — постоянные времени дифференцирующей и интегрирующей цепей. Амплитуда импульса равна

$$U = -\frac{Ne}{C}\left\{p\left[\frac{T_\text{и} md}{T_1 R\cos\theta}\left(1-\frac{R}{d}\cos\theta\right)+\frac{md\,(p+1)}{p^2 R\cos\theta}-\frac{T_\text{и}}{T_1}\right]+\right.$$

$$+\frac{T_\text{и} p^2}{T_1\,(p-1)}\left[1-\frac{T_\text{и} mdp}{T_1 R\cos\theta}\, e^{\frac{T_1}{T_\text{и} p}\left(1-\frac{R}{d}\cos\theta\right)}\right] e^{-\frac{T_\text{м}}{T_\text{и} p}} -$$

$$\left.-\frac{T_\text{и}\, p}{T_1\,(p-1)}\left[1-\frac{T_\text{и} md}{T_1 R\cos\theta}\, e^{\frac{T_1}{T_\text{м}}\left(1-\frac{R}{d}\cos\theta\right)}\right] e^{-\frac{T_\text{м}}{T_\text{и}}} - \frac{T_\text{и}\, mdp}{T_1^2 R\cos\theta} T_\text{м}\right\}. \tag{5}$$

Очевидно, что определение времени нарастания и амплитуды импульса по формулам (4) и (5) достаточно сложно. Поэтому представляется разумным перейти к приближенному рассмотрению задачи. Можно считать, что импульс сетки линейно убывает до истинного значения φ_-, определяемого из (3), за истинное время t_m (2), а затем линейно возрастает до значения φ_+ (1), так что общая длительность равна подлинной $\frac{d}{w_1}+\frac{q}{w_2}$ (рис. 2, *б*). Для α-частицы, вылетевшей под углом $\theta = 90°$, приближенный импульс совпадает с истинным. Наибольшая погрешность будет допущена в отношении импульса α-частицы, вылетевшей под углом $\theta = 0°$.

Итак, имеем

1. $\varphi_1 = \frac{\varphi_-}{t_m} t$ для $0 \leqslant t \leqslant t_m$;

2. $\varphi_2 = \varphi_- + \frac{\varphi_+ - \varphi_-}{\frac{d}{w_1}+\frac{q}{w_2}-t_m}(t-t_m)$ для $t_m \leqslant t \leqslant \frac{d}{w_1}+\frac{q}{w_2}$,

где φ_+, φ_- и t_m определяются из (1), (3) и (2).

На выходе дифференцирующей и интегрирующей цепей время нарастания амплитуды до максимума t_0 и сама амплитуда U_- соответственно имеют вид

$$t_0 = \frac{p}{p-1} T_{\text{и}} \ln \frac{(A+B)\, e^{\frac{t_m}{T_{\text{и}}}} - A}{(A+B)\, e^{\frac{t_m}{pT_{\text{и}}}} - A}, \tag{6}$$

$$U_- = pT_{\text{и}} \left\{ B - \frac{\left[(A+B)\, e^{\frac{t_m}{T_{\text{и}}}} - A\right]^{\frac{1}{1-p}}}{\left[(A+B)\, e^{\frac{t_m}{pT_{\text{и}}}} - A\right]^{\frac{p}{1-p}}} \right\}, \tag{7}$$

где $$A = \frac{Ne}{C} \cdot \frac{1 - \frac{R}{d}\left(1 - \frac{1}{2m}\right)\cos\theta}{\dfrac{d - R\left(1 - \frac{1}{m}\right)\cos\theta}{w_1}}; \quad B = \frac{Ne}{C}\, \frac{1 - \frac{R}{2d}\left(1 - \frac{1}{m}\right)\cos\theta}{\frac{q}{w_2} + \frac{R}{w_1}\left(1 - \frac{1}{m}\right)\cos\theta}.$$

Известно, что в случае изотропного испускания α-частиц дифференциальное распределение импульсов по амплитуде на сетке, как и на высоковольтном электроде, должно иметь вид прямоугольника. Как показывает анализ формулы (7), форма углового распределения на выходе усилителя зависит от полосы пропускания и в общем случае не будет прямоугольной. Если взять отношение $\frac{\varphi_-(90°)}{\varphi_-(0°)}$ на входе усилителя, то оно зависит от геометрии и режима работы камеры и равно $1 - \frac{R}{d}\left(1 - \frac{1}{2m}\right)$. На выходе усилителя отношение $\frac{U_-(90°)}{U_-(0°)}$ отличается от $\frac{\varphi_-(90°)}{\varphi_-(0°)}$, причем, чем больше это отличие, тем сильнее искажается

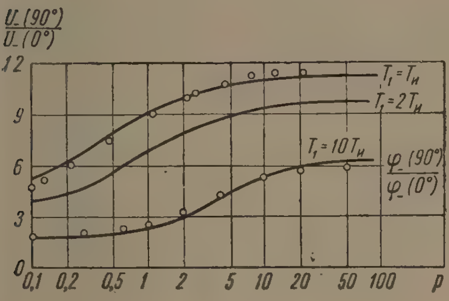


Рис. 3

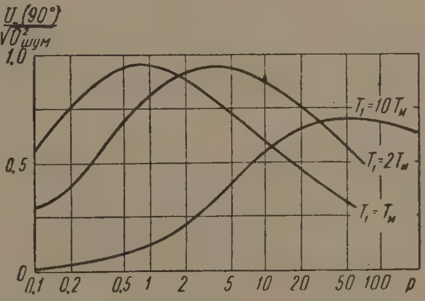


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\frac{U_-(90°)}{U_-(0°)}$ от полосы пропускания усилителя. Кривые вычислены для случая $R = d$, $T_1 = 2T_2$; точки — экспериментальные данные

Рис. 4. Зависимость отношения сигнала к шуму в относительных единицах от полосы пропускания для α-частиц, вылетевших под углом $\theta = 90°$

прямоугольник дифференциального распределения импульсов. Это налагает определенное ограничение на выбор полосы пропускания усилителя. С другой стороны, как отмечалось выше, полосу пропускания стремятся всегда выбрать так, чтобы получить наилучшее отношение сигнала к шуму. В качестве примера на рис. 3 и 4 представлены расчетные кривые зависимости $\frac{U_-(90°)}{U_-(0°)}$ и отношения сигнала к шуму от полосы пропускания $(p = T_д/T_и)$ для некоторых частных случаев. Из приведенных кривых видно, что угловое распределение не искажается при вполне определенных значениях p.

На рис. 3 представлены также экспериментально полученные данные для двух частных случаев, которые хорошо совпадают с расчетом. При этом для определения w_1 и w_2 была снята зависимость скорости дрейфа электронов от электрического поля [8].

Итак, для сохранения формы углового распределения необходимо выбрать полосу пропускания такой, чтобы $\frac{U_-(90°)}{U_-(0°)} = \frac{\varphi_-(90°)}{\varphi_-(0°)}$. При этом отношение сигнала к шуму может оказаться не максимальным. Кроме того, необходимо знать зависимость скорости дрейфа электронов от напряженности электрического поля.

Зависимость оптимальной полосы пропускания от геометрии, режима работы и рабочего газа камеры значительно усложняет снятие углового распределения и ограничивает область применения отрицательных импульсов сетки.

Влияние диффузии на отрицательные импульсы сетки

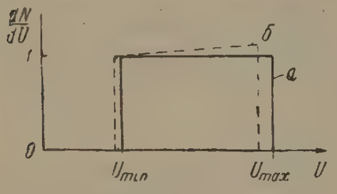


Рис. 5. Дифференциальное распределение амплитуд импульсов при изотропном испускании α-частиц: *а* — без учета диффузии; *б* — с учетом диффузии

При рассмотрении движения электронов к собирающему электроду следует учесть влияние диффузии, из-за которой электронный трек растягивается и утолщается. На величину импульса влияет диффузия электронов только в направлении оси x (рис. 1). Увеличение длины электронного трека, как видно из формулы (3), приводит к уменьшению амплитуды отрицательного импульса сетки. Можно показать, что относительное уменьшение амплитуды из-за диффузии имеет вид

$$\frac{\Delta\varphi_-}{\varphi_-} = \frac{0{,}178\sqrt{\frac{\eta}{\Delta V}\left[1-\frac{R}{d}\left(1-\frac{1}{m}\right)\cos\theta\right]}\left(1-\frac{1}{m}\right)}{1-\frac{R}{d}\left(1-\frac{1}{2m}\right)\cos\theta} \tag{8}$$

где η — средняя энергия электронов в единицах энергии теплового движения (соответствующих $\sim 3{,}7\cdot10^{-2}$ eV при 15°); ΔV — разность потенциалов между сеткой и высоковольтным электродом.

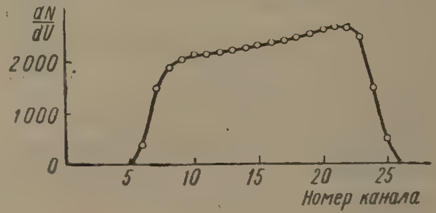


Рис. 6. Экспериментальное дифференциальное распределение отрицательных импульсов сетки α-частиц U^{234} в аргоне

Как видно из формулы (8), относительное уменьшение амплитуды является нелинейной функцией косинуса угла вылета частицы, что означает искажение углового распределения. В случае изотропного испускания α-частиц дифференциальное распределение амплитуд импульсов, имеющее вид прямоугольника, должно исказиться, как показано на рис. 5. Экспериментально снятое в чистом аргоне угловое распределение α-частиц действительно имеет такой вид (рис. 6). При снятии углового распределения полоса пропускания выбиралась по кривым, представленным на рис. 3, так, чтобы

$$\frac{U_-(90°)}{U_-(0°)} = \frac{\varphi_-(90°)}{\varphi_-(0°)}.$$

Это исключало искажение прямоугольника, связанное с выбором полосы пропускания усилителя.

Из формулы (8) также следует, что уменьшение амплитуды импульса зависит (через η) от применяемого газа. Значения $\frac{\Delta\varphi_-}{\varphi_-}$ в различных гаах для случая $\theta = 90°$, $\Delta V = 520$ V и $m = 3$ приводятся ниже.

Газ	$\frac{\Delta\varphi_-(90°)}{\varphi_-(90°)}$	Газ	$\frac{\Delta\varphi_-(90°)}{\varphi_-(90°)}$
H_2	0,009	He	0,017
O_2	0,012	Ne	0,041
N_2	0,014	Ar	0,057

Очевидно, применение чистых одноатомных газов (в которых η велико) приводит к наибольшему искажению углового распределения из-за диффузии. Снятое в чистом Ar угловое распределение α-частиц (рис. 6) принимает вид правильного прямоугольника при добавлении к Ar 3% метана. Это объясняется тем, что при добавлении метана происходит резкое уменьшение средней энергии электронов [7] и $\frac{\Delta\varphi_-}{\varphi_-}$ также уменьшается.

Таким образом, при использовании отрицательного импульса сетки для снятия углового распределения важно выбрать такой наполняющий камеру газ, в котором значение средней энергии движения электронов мало.

Положительные импульсы сетки

Согласно формуле (1) амплитуда положительного импульса сетки равна

$$\varphi_+ = \frac{Ne}{C} \cdot \frac{X}{d} \cos\theta.$$

Выше уже говорилось, что импульс φ_+ вызывается положительными ионами. Так как коэффициент диффузии положительных ионов мал, амплитуда импульса φ_+ практически не зависит от диффузии ионов. Диффузия же электронов может повлиять только на форму положительного импульса сетки.

Если рассматривать положительный импульс сетки вне связи его с отрицательным импульсом, то оказывается, что угловое распределение положительных импульсов не зависит от полосы пропускания усилителя. На самом же деле импульсу φ_+ всегда предшествует импульс φ_-, который при прохождении дифференцирующей цепи дает положительный выброс. На этот выброс налагается положительный импульс сетки и амплитуда последнего регистрируется неверно.

Для самого положительного импульса наилучшее отношение сигнала к шуму получается, если полосу пропускания выбрать так, что $T_д = T_и$ (т. е. $p = 1$). Если при этом учесть выброс от φ_-, то на выходе усилителя амплитуда положительного импульса принимает вид

$$U_+ = \alpha e^{-\frac{\alpha-\beta}{\alpha}}, \tag{9}$$

где

$$\alpha = T\frac{\varphi_-(T_1+T_2) - \varphi_+ t_m}{T_1+T_2-t_m} e^{\frac{t_m}{T}} + T\frac{\varphi_+ - \varphi_-}{T_1+T_2-t_m} e^{\frac{T_1+T_2}{T}} - \frac{T\varphi_-}{t_m},$$

$$\beta = \frac{T_1+T_2+T}{T_1+T_2-t_m}(\varphi_+ - \varphi_-)e^{\frac{T_1+T_2}{T}} + (T-t_m)\left(\frac{\varphi_-}{t_m} - \frac{\varphi_+ - \varphi_-}{T_1+T_2-t_m}\right)e^{\frac{t_m}{T}} - \frac{T\varphi_-}{t_m}.$$

$T = T_д = T_и$, а φ_-, φ_+ и t_m определяются по формулам (3), (1) и (2).

Нетрудно видеть, что в (9) зависимость U_+ от $\cos\theta$ нелинейна. Это означает, что выброс отрицательного импульса искажает угловое распределение положительных импульсов и, следовательно, нужно устранить этот выброс или, по возможности, уменьшить.

На рис. 7 представлена зависимость амплитуды положительного импульса для α-частицы, вылетевшей под углом $\theta = 90°$, от отношения T_1/T (это и есть выброс отрицательного импульса, так как при $\theta = 90°$

$\varphi_+ = 0$). Из вида кривой ясен способ уменьшения выброса; так как выбор T ограничен шумовыми свойствами входной лампы, следует уменьшить T_1, т. е. использовать газ, в котором скорость дрейфа электронов большая. В нашем случае добавление к аргону 3% метана привело к уменьшению T_1 от 10 до 1 мксек, в результате чего величина выброса уменьшилась в 10 раз. Однако таким путем выброс полностью не устраняется.

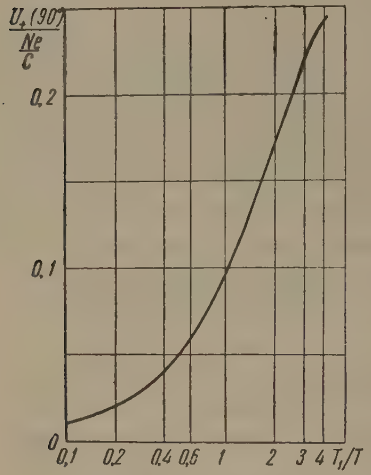


Рис. 7. Зависимость величины выброса от отношения T_1/T для α-частиц, вылетевших параллельно электроду. $\frac{Ne}{C}$ — амплитуда отрицательного импульса; C — емкость сетки относительно земли

Устранить выброс отрицательного импульса можно, убрав сам отрицательный импульс при помощи дискриминирующего устройства, пропускающего импульсы одной полярности. Следом за дискриминатором ставится дифференцирующая цепь. Для хорошего отбора импульсов и для того, чтобы лампы усилителя не перегружались большими амплитудами, дискриминатор с дифференцирующей цепью следует поместить в таком месте усилителя, где амплитуда импульсов составляет 5—10V. Угловое распределение, полученное указанным путем, не было искажено.

В ряде случаев, как, например, при работе с ускорителями частиц, затруднение возникает из-за перегрузки ламп усилителя микрофонными колебаниями. В этих случаях можно на входе усилителя использовать вспомогательную дифференцирующую цепь с постоянной времени, в несколько раз большей, чем у основной дифференцирующей цепи, которая ставится после дискриминатора. Вспомогательная дифференцирующая цепь почти не даст выброса отрицательного импульса, в то же время значительно уменьшая перегрузку ламп из-за микрофонных колебаний.

Заключение

При использовании отрицательных импульсов сетки для угловых измерений необходимо:

1) применять для наполнения камеры газ, для которого коэффициен диффузии мал;

2) выбирать такую полосу пропускания усилителя, при которой угловое распределение не искажается.

В случае положительных импульсов сетки для снятия точного углового распределения необходимо:

1) использовать газ, в котором скорость дрейфа электронов велика

2) прежде чем пропустить положительный импульс через дифференцирующую цепь, убрать или сильно уменьшить отрицательную част импульса сетки.

Цитированная литература

1. Бочагов Б. А., Воробьев А. А., Комар А. П., Изв. АН СССР Сер. физ., **20**, 1455 (1956).
2. Бочагов Б. А., Диссертация.— ФТИ АН СССР, 1956.
3. Gillespie A. B., Signal, noise and resolution in nuclear counter amplifiers.— London, 1953.
4. Elmore W. C., Nucleonics, **2**(3), 16 (1948).
5. Bunemann O., Cranshaw T. E., Harvey J. A., Canad. J. Res. A **27**, 191 (1949).
6. Wilkinson D. H., Ionization chambers and counters.— Cambridge, 1950.
7. Englich W. N., Hanna G. C., Canad. J. Phys., **31**, 768 (1953).
8. Кочаров Г. Е., Ямщиков М. А., см. настоящий номер журнала, стр. 38

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. К. ПЕКЕР

РОТАЦИОННЫЕ УРОВНИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ НЕЧЕТНО-НЕЧЕТНЫХ ЯДЕР

Согласно литературным данным, ротационные уровни обнаружены только в одном нечетно-нечетном ядре $_{71}\mathrm{Lu}^{176}_{105}$ [1]. В настоящей заметке показано, что такие уровни проявляются в ряде других нечетно-нечетных ядер. Оценим предполагаемые энергии ротационных уровней в таких ядрах. Они вычисляются по формуле типа

$$E_I = \frac{\hbar^2}{2J}\,[I(I+1) - I_0(I_0+1)]. \tag{1}$$

Так как обычно спин основного состояния ядра I_0 известен, то для вычисления энергии необходимо оценить момент инерции нечетно-нечетного ядра $J_{\text{н-н}}$. Это можно сделать следующим образом.

Из анализа свойств ядер с нечетным A следует, что нечетный нуклон вносит заметный вклад (до 50—70%) в момент инерции, причем величина этого вклада δJ существенно зависит от квантового состояния, в котором находится нуклон [2, 3]; δJ определяется как разность моментов инерции нечетного ядра $J_{\text{н-ч}}$ и соседнего четно-четного ядра $J_{\text{ч-ч}}$, у которого удален нечетный нуклон

$$\delta J_{p\ \text{или}\ n} = J_{\text{н-ч}} - J_{\text{ч-ч}}.$$

Значок p соответствует нечетному протону, n—нечетному нейтрону.

Так как в деформированных ядрах связь внешних нуклонов между собой значительно слабее их связи с поверхностью ядра, в нечетно-нечетных ядрах нечетные протон и нейтрон в первом приближении движутся независимо друг от друга. Поэтому разумно предположить, что каждый из них вносит свой независимый вклад в общий момент инерции. В указанном приближении момент инерции нечетно-нечетного ядра может быть представлен в виде

$$J_{\text{н-н}} = J_{\text{ч-ч}} + \delta J_p + \delta J_n.$$

Величины $J_{\text{ч-ч}}$, δJ_p и δJ_n можно найти по известным энергиям ротационных уровней в соседних четно-четных и нечетных ядрах, в которых нечетный нуклон находится в том же квантовом состоянии, что и в рассматриваемом нечетно-нечетном ядре.

В таблице приведены экспериментальные значения δJ_p и δJ_n для некоторых ядер [3], а также вычисленные по формуле (1) с моментом инерции (2) энергии первого ротационного уровня E_1 и отношения энергий второго и первого ротационных уровней E_2/E_1.

Сопоставление вычисленных значений E_1 и E_2 с экспериментальными данными провести, однако, не так просто. Только в $_{71}\mathrm{Lu}^{176}_{105}$ энергии ротационных уровней E_1 и E_2 точно определены методом кулоновского возбуждения [1]. Таблица показывает, что эти экспериментальные данные хорошо согласуются с вычисленными значениями. В других ядрах положение значительно сложнее. Спины ротационных уровней следуют

Таблица

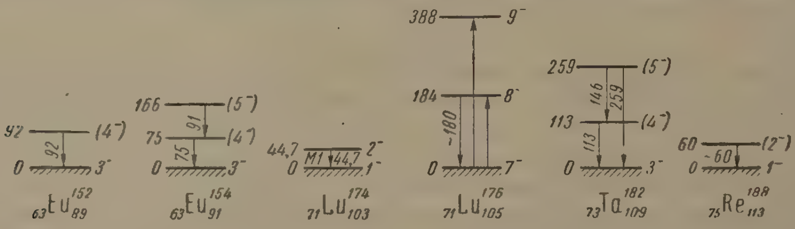
Ротационные уровни нечетно-нечетных ядер

Ядро	I_0	δJ_p, %	δJ_n, %	$\delta J_p+\delta J_n$, %	E_1		E_2/E_1		Способ возбуждения	Данные
					теор.	экспер.	теор.	экспер.		
$_{63}\mathrm{Eu}^{152}_{89}$	3—	~31	~41	~72	94	92	—	—	(n, γ)	[6,7]
$_{63}\mathrm{Eu}^{154}_{91}$	3—	~31	~41	~72	~79	75	2,25	2,21	(n, γ)	[6,7]
$_{71}\mathrm{Lu}^{174}_{103}$	1—	~ 7	~13	~20	45	44,7	—	—	Распад изомера	[4]
$_{71}\mathrm{Lu}^{176}_{105}$	7—	~ 8	~18	~26	~181	184	2,12	2,14	Кулоновское возбуждение	[1]
$_{73}\mathrm{Ta}^{182}_{109}$	3—	~ 6	~10	~16	116	113	2,25	2,29	(n, γ)	[6,8]
$_{75}\mathrm{Re}^{188}_{113}$	1—	~18	~51	~69	61	~60	—	—	Распад изомера	[5]

в порядке I_0+1; $I_0+2\ldots$ и всегда больше единицы. Поэтому они практически не возбуждаются в процессах β-распада четно-четных ядер, имеющих спин, равный нулю.

Уровни со спином $I>1$ могут возбуждаться при распадах изомерных состояний нечетно-нечетных ядер, спин которых больше спина их основного состояния. Изомеры такого типа обнаружены в ядрах $_{71}\mathrm{Lu}^{174}_{103}$ [4] и $_{75}\mathrm{Re}^{188}_{113}$ [5]. При их распаде возбуждаются уровни со спином и четностью 2^- и с энергиями 44,7 и ~60 keV в первом и втором ядрах, соответственно. Сопоставление энергии этих уровней с представленными в таблице вычисленными значениями E_1 показывает, что указанные уровни можно интерпретировать как первые ротационные уровни $_{71}\mathrm{Lu}^{174}_{103}$ и $_{75}\mathrm{Re}^{188}_{113}$ (рисунок).

Другой способ обнаружения ротационных уровней связан с анализом γ-спектров, сопровождающих реакцию (n, γ) на ядрах с нечетным Z.



Схемы ротационных уровней нечетно-нечетных ядер

К сожалению, до сих пор данные об этих γ-спектрах настолько скудны, что не дают возможности точно установить положение возбужденных уровней в интересующих нас ядрах. Однако сопоставление энергий γ-переходов из таких спектров с вычисленными значениями E_1 из таблицы позволяет некоторые из них интерпретировать как переходы с первого и второго ротационных уровней. Этим, по крайней мере предположительно, устанавливается положение ротационных уровней в таких нечетно-нечетных ядрах, как Eu^{152}, Eu^{154} и Ta^{182} (рисунок).

Рассмотрим мультипольности γ-переходов между ротационными уровнями с $\Delta I=1$. Как известно, эти переходы являются смешанными типа $M1+E2$. Согласно обобщенной модели ядра приведенная вероятность $M1$-перехода $B(M1)$ дается формулой [2]:

$$B(M1)=f(I_i, I_f, K)\ (g_K-g_R)^2. \qquad (3)$$

Так как гиромагнитное отношение, обусловленное коллективным движением ядра, $g_R \approx Z/A$, у соседних ядер приблизительно одинаково и, согласно экспериментальным данным [2], равно $0{,}2 \div 0{,}6$, доля $M1$-переходов в смеси зависит от величины гиромагнитного отношения, обусловленного движением непарного нуклона g_K.

Примесь мультипольности $E2$ в ротационных переходах с $\Delta I = 1$ в нечетных ядрах обычно невелика (за исключением случая $g_K \approx g_R$) и не превышает 20%, однако она не меньше $2 \div 3\%$ [2].

В нечетно-нечетных ядрах доля $E2$-переходов такого типа может быть существенно меньше, чем в нечетных ядрах. Для таких ядер [9]

$$g_K = \frac{1}{K}(\Omega_p g_{Kp} + \Omega_n g_{Kn}); \quad K = |\Omega_p \pm \Omega_n|, \tag{4}$$

где члены в скобках описывают вклады нечетных протона и нейтрона в отдельности и могут быть получены из анализа экспериментальных данных о соседних нечетных ядрах с теми же нечетными нуклонами. При больших Ω_p и Ω_n эти члены значительно превышают g_{Kp} и g_{Kn}. Если g_{Kp} и g_{Kn} имеют одинаковые знаки, а $K = |\Omega_p - \Omega_n|$ мало, то g_K становится большим. Так как можно ожидать, что для нечетно-нечетных ядер $g_R \approx 0{,}2 \div 0{,}4$, разность $(g_K - g_R)^2$ в таких состояниях велика и ротационные переходы $I + 1 \to I$ должны быть практически чистыми переходами типа $M1$ (в то время как обратные переходы $I \to I + 1$, происходящие при кулоновском возбуждении, должны быть чистыми переходами типа $E2$). Оценки показывают, что и в более неблагоприятных случаях, когда g_{Kp} и g_{Kn} имеют противоположные знаки, доля $E2$-переходов очень мала и почти не обнаруживается. Примером такого нечетно-нечетного ядра может служить ${}_{71}\mathrm{Lu}^{174}_{103}$. Измерения коэффициентов внутренней конверсии показали, что доля $E2$ в ротационном переходе 44,7 keV не превышает $0{,}7 \div 0{,}3\%$ [4].

Такая малая примесь $E2$ может быть легко объяснена, если учесть, что в ${}_{71}\mathrm{Lu}^{174}_{103}$ $\Omega_p = 7/2^+$; $\Omega_n = 5/2^-$; $K = |\Omega_p - \Omega_n| = 1$; $g_{Kp} \approx (0{,}76 \div 0{,}9)$ (по ${}_{71}\mathrm{Lu}^{175}_{104}$) и $g_{Kn} = -0{,}5$ (по ${}_{70}\mathrm{Yb}^{173}_{103}$). Подстановка этих данных в формулу (4) дает $g_K = 1{,}1 \div 1{,}9$.

Сопоставим величину примеси $E2$ в ротационном переходе в ${}_{71}\mathrm{Lu}^{174}_{103}$ с величиной примеси $E2$ в ротационном переходе в нечетных ядрах с приблизительно теми же значениями g_K и g_R. Из таблицы, приведенной в работе [2], следует, что у ${}_{67}\mathrm{Ho}^{165}_{98}$ $\Omega_p = 7/2^-$; $g_K = 1{,}12$; $g_R \approx 0{,}33$. В этом ядре ротационный переход 95 keV имеет состав 96% $M1$ + 4% $E2$.

Если предположить, что g_K и g_R у Ho^{165} и Lu^{174} точно совпадают, то в Lu^{174} $E2$-переход замедлен по сравнению с $E2$-переходом в Ho^{165} по следующим причинам.

1. Различие в энергиях в 2,1 раза приводит к замедлению $E2$-перехода в $(2{,}1)^5$, а $M1$-перехода $(2{,}1)^3$ раза. Следовательно, относительно перехода типа $M1$ переход типа $E2$ в Lu^{174} замедлен в 4,4 раза.

2. Различие в значениях внутреннего квадрупольного момента Q_0 (равного 8,0 у Ho^{165} и 7,6 у Lu^{174}) приводит к замедлению $E2$-перехода в Lu^{174} в $\sim 1{,}1$ раза.

3. Наконец, различие в значениях K приводит к замедлению $E2$-перехода в Lu^{174} в $\sim 1{,}1$ раза. В результате действия всех трех факторов $E2$-переход в Lu^{174} замедлен по сравнению с $E2$-переходом в Ho^{165} в 5,3 раза и, следовательно, доля $E2$ в ротационном переходе снижается с 4% у Ho^{165} до 0,7% в Lu^{174}. Последнее число хорошо соответствует экспериментальным данным. Разумеется, исходные предположения о точном равенстве g_K и g_R для обоих ядер, лежащие в основе этих оценок, в действительности вряд ли полностью оправдываются, и эти оценки приведены лишь в качестве иллюстраций. Однако они показывают, что доля переходов $E2$ в Lu^{174} должна быть очень малой.

В другом нечетно-нечетном ядре ${}_{71}\mathrm{Lu}^{176}_{105}$, $\Omega_p = 7/2^+$; $g_{Kp} = (0{,}66 \div 0{,}9)$ (по ${}_{71}\mathrm{Lu}^{175}_{104}$); $\Omega_n = 7/2^-$; $g_{Kn} = -0{,}1$ (по ${}_{72}\mathrm{Hf}^{177}_{105}$).

Однако для этого ядра $K = (\Omega_p + \Omega_n) = 7^-$. Подстановка этих значений в формулу (4) дает $g_K \approx 0{,}4$. Так как $g_R \approx 0{,}3 \div 0{.}4$, то разность $(g_K - g_R)^2$ в случае ${}_{71}\mathrm{Lu}^{176}_{105}$ мала. Поэтому в γ-переходах между ротационными уровнями Lu^{176} типа $I + 1 \rightarrow I$ должна быть значительная примесь $E2$.

Аналогичные оценки можно провести и для ротационных переходов в других нечетно-нечетных ядрах.

Выражаю искреннюю благодарность Л. А. Сливу, М. А. Листенгартену и Г. М. Шкляревскому за полезное обсуждение работы.

Научно-исследовательский
физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Elbek B., Olesen M. C., Skilbreid O., Nucl. Phys., **10**, 294 (1959).
2. Alder K., Bohr A., Huus T., Mottelson B., Winther A., Rev. Mod. Phys., 28, 432 (1956).
3. Mottelson B. R., Nilsson S. G., Mat.-fys. Skr. Dan. Vid. Selsk., **1**, 8 (1959).
4. Романов В. А., Иодко М. Г., Тучкевич В. В., Материалы II Совещания по нейтронодефицитным ядрам в ОИЯИ.— Дубна, июнь 1959.
5. Mihelich J. W., Phys. Rev., 89, 907 (1953); Flammersfeld A., Z. Naturforsch. a, 8, 274 (1953).
6. Скляревский В. В., Степанов Е. П., Обиняков Б. А., Атомная энергия, 4, 22 (1958).
7. Draper J. E., Fleischer A. A., Nucl. Phys., **13**, 53 (1959); Phys. Rev., **114**, 268 (1959); Patronis E. T., Marshak H., см. Nucl. Phys., **13**, 53 (1959).
8. Bartholomew G. A., Campion P. J., Knowles J. W., Manning G., Proceedings International Conference on the Neutron Interaction with the Nucleus, p. 252.—1957.
9. Bohr A., Mottelson B., Kgl. Danske Fys.-mat. medd., **27**, *16*, (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. К. ПЕКЕР

К ИНТЕРПРЕТАЦИИ ВЫСОКИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ УРОВНЕЙ W^{182}

В последнее время стали доступными экспериментальному исследованию высокие возбужденные уровни деформированных четно-четных ядер, в частности, ядер: Sm^{152}, Dy^{160}, Er^{166}, Er^{168}, Yb^{170}, Yb^{172}, W^{182}. В связи с этим выдвигается на первый план вопрос об интерпретации указанных уровней в рамках обобщенной модели ядра. В первую очередь необходимо выявить ротационные уровни и установить их принадлежность к той или иной полосе. Обсуждению этого вопроса для случая W^{182} и посвящена настоящая заметка.

При энергиях возбуждения, бо́льших 1 MeV, в деформированных четно-четных ядрах быстро возрастает плотность уровней. Уменьшение интервалов между ними непосредственно связано с усилением связи вращательного движения с движениями колебательным и одночастичным. Поэтому в указанной области энергий возбуждения вращательное движение нельзя достаточно полно отделить от других видов движения, представление о чистых ротационных уровнях в известной степени теряет смысл. Состояния со спином I будут описываться сложной волновой функцией $\Psi(I)$, которая может быть разложена в ряд $\Psi(I) = \Sigma a_K \Psi_K(I)$ по волновым функциям чистых состояний с данными значениями K и I (K — проекция полного момента на ось симметрии ядра). Каждому уровню соответствует свой набор коэффициентов a_K. Поскольку вероятность γ-переходов чрезвычайно чувствительна к малейшим изменениям волновых функций, простые правила для определения относительных интенсивностей γ-переходов на уровни одной ротационной полосы (правила Алага и др. [1]), полученные в предположении чистых состояний, к γ-переходам между верхними уровнями не могут применяться.

Таким образом, относительные интенсивности γ-переходов не могут служить критерием для отнесения верхних уровней к той или иной ротационной полосе. Энергии уровней не столь чувствительны к связи ядерных движений разного типа. Если интервалы между уровнями не очень малы, то их «взаимодействие» между собой можно рассматривать как возмущение. Можно показать [2, 3], что во втором приближении теории возмущений взаимодействие уровней с одинаковым I и $\Delta K = \pm 2$ приводит к сдвигу энергий

$$\Delta E_1 = A_1 [I(I+1) - I_0(I_0+1)] - B_1 [I(I+1) - I_0(I_0+1)]^2.$$

К такой же зависимости величины сдвига от спинов приводит и взаимодействие уровней с данным I и $\Delta K = \pm 1$ (во втором приближении теории возмущений [4]). Особенность ΔE_2 такова, что параметр B_2 может быть как больше, так и меньше нуля:

$$\Delta E_2 = A_2 [I(I+1) - I_0(I_0+1)] \pm B_2 [I(I+1) - I_0(I_0+1)]^2.$$

В целом поправка к энергии ротационных уровней в рассматриваемом частном случае (когда интервалы между уровнями не очень малы и пренебрегается взаимодействием уровней с $\Delta K > 2$) приобретает вид

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = A\,[I\,(I+1) - I_0\,(I_0+1)] - B\,[I\,(I+1) - I_0\,(I_0+1)],$$

где
$$A = A_1 + A_2, \text{ а } B = B_1 \pm B_2.$$

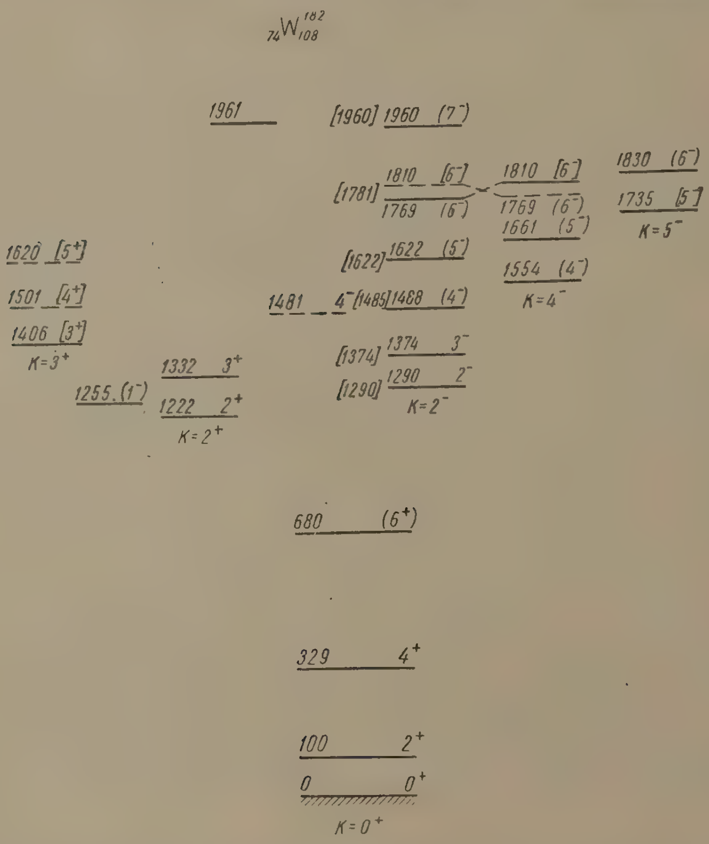
Ротационную формулу в этом случае записывают так:

$$E_{\mathrm{I}} = A_0\,[I\,(I+1) - I_0\,(I_0+1)] + \Delta E.$$

Подставляя ΔE и собирая подобные члены, окончательно получаем:

$$E_{\mathrm{I}} = A\,[I\,(I+1) - I_0\,(I_0+1)] - B\,[I\,(I+1) - I_0\,(I_0+1)]^2.$$

Структура этой формулы в точности совпадает со структурой обычной ротационной формулы для относительно чистых ротационных уровней в нижней части спектра [5], несмотря на то, что волновые функции рассматриваемых уровней весьма существенно отличаются от волновых функций чистых ротационных уровней.



$_{74}W^{182}_{108}$
1961
[1960] 1960 (7⁻)
[1781] 1810 [6⁻]
1769 (6⁻)
1810 [6⁻]
1769 (6⁻)
1830 (6⁻)
1735 [5⁻]
K=5⁻
1661 (5⁻)
1554 (4⁻)
K=4⁻
1620 [5⁺]
1501 [4⁺]
1406 [3⁺]
K=3⁺
[1622] 1622 (5⁻)
1481 4⁻ [1485] 1468 (4⁻)
[1374] 1374 3⁻
[1290] 1290 2⁻
K=2⁻
1332 3⁺
1255 (1⁻)
1222 2⁺
K=2⁺
680 (6⁺)
329 4⁺
100 2⁺
0 0⁺
K=0⁺

Схема уровней W^{182}. В круглых скобках даны спины, принятые в [7], в квадратных — принятые в настоящей работе (они не противоречат экспериментальным данным [7, 8]). В квадратных скобках около уровней полосы с $K = 2^-$ приведены значения энергии, вычисленные по формуле для E_{I} с $A = 14{,}2$ keV и $B = 0{,}0157$ keV

Если параметр $B = B_1 - B_2$, то сдвиг уровней может оказаться небольшим, несмотря на их сильное взаимодействие. В случае малых интервалов между «взаимодействующими» уровнями рассматриваемые выше соотнопения, разумеется, не имеют силы. Сдвиги таких уровней могут оказаться весьма значительными [6]. Возможность выделить ротационные полосы путем сопоставления энергии уровней с энергиями, следующими из формулы для E, делает полезным сохранение понятия о ротационных уровнях при анализе высоких возбужденных уровней, по крайней мере в области энергий возбуждения 1÷2 MeV.

Рассмотренные выше соображения, по-видимому, могут помочь в интерпретации высоких возбужденных уровней W^{182}.

На рисунке представлена схема уровней W^{182} [7—9]. Уровни распределены между ротационными полосами на основании энергетических соотношений и экспериментальных значений спинов, причем для наглядности различные ротационные полосы сдвинуты по горизонтали. В этой схеме наиболее интересна полоса с $K = 2^-$, ибо в ней известны шесть членов, вплоть до уровня со спином 7. Уровни со спинами 2^-, 3^-, 5^- и 7^- хорошо описываются ротационной формулой с $A = 14{,}2$ keV и $B = 0{,}016$ keV. Параметр B оказывается приблизительно таким же, как у основной ротационной полосы. Эти результаты свидетельствуют о разумности соображений, рассмотренных в первой половине статьи.

Уровни со спином 6^- в ротационных полосах с $K = 2^-$ и $K = 4^-$ согласно формуле должны иметь одинаковую энергию ~1781 keV. Поэтому между ними имеет место сильное «взаимодействие», в результате чего они должны взаимно «отталкиваться». Возможно, что этой паре уровней соответствуют наблюдаемые уровни 1769 keV (6^-) и 1810 keV (6^-). Установить принадлежность каждого из этих уровней к определенной ротационной полосе, разумеется, в настоящее время нельзя.

Уровень 1488 keV [4], принадлежащий к ротационной полосе с $K = 2^-$, по сравнению с ожидаемым значением энергии смещен вверх на 2,4 keV. Возможно, что это смещение обусловлено влиянием близкого уровня 4^- с несколько меньшей энергией 1481 keV, который можно ввести в схему на основании экспериментальных данных о γ-переходах.

Следует отметить, что до последнего времени были предприняты две попытки интерпретации высоких уровней W^{182}. Первая из них относится еще к 1955 г. [1], когда из известных ныне 19 высоких возбужденных уровней было известно всего семь; вторая попытка, предпринятая в 1958 г. Галлахером и Расмуссеном [7], не может считаться удачной, ибо основным критерием принадлежности уровней к той или иной ротационной полосе эти авторы выбрали требование, чтобы относительные интенсивности γ-переходов с рассматриваемых уровней подчинялись простым правилам Алага и др., установленным для переходов на чистые ротационные уровни.

Из соображений, рассмотренных в настоящей заметке, следует, что эти правила для переходов между высокими возбужденными уровнями заведомо не должны иметь места.

Научно-исследовательский
физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Alaga G., Alder K., Bohr A., Mottelson B., Kgl. Danske Mat.-fys. medd., 29, *9* (1955).
2. Bohr A., Kgl. Danske Mat.-fys. medd., 26, *14* (1952).
3. Бирбраир Б. Л., Пекер Л. К., Слив Л. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 36, 803 (1959).
4. Kerman A., Kgl. Danske Mat.-fys. medd., 30, *15* (1956).
5. Bohr A., Mottelson B., Kgl. Danske Mat.-fys. medd., 27, *16* (1953).
6. Пекер Л. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 1511 (1959).
7. Gallagher C. J., Rasmussen J. O., Phys. Rev., 112, 1730 (1958).
8. Gallagher C. J., Newton J. O., Shirley V. S., Phys. Rev., 113, 1298 (1959).
9. Murray J., Boehm F., Marmier P., DuMond J., Phys. Rev., 97, 1007 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. К. ПЕКЕР и Д. А. ВАРШАЛОВИЧ

МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ЯДЕР С $K = {}^1/_2$

Как известно, деформированные ядра в состоянии $K = {}^1/_2$ обладают рядом особенностей [1]. Такие ядра имеют аномальную ротационную полосу, характеризуемую не одним, а двумя параметрами $\frac{3\hbar^2}{J}$ и a. Магнитные моменты и вероятности $M1$-переходов между уровнями ротационной полосы с $K = {}^1/_2$ определяются не только гиромагнитными отношениями одночастичного и коллективного движений g_K и g_R, но и параметром b [1] *:

$$\mu(I) = \frac{1}{4(I+1)}(g_K - g_R)\left[1 - (2I+1)(-1)^{I-{}^1/_2} b\right] + I g_K; \tag{1}$$

$$B(M1, I+1 \to I) = \frac{3}{64\pi}\left(\frac{e\hbar}{2Mc}\right)^2 \frac{2I+1}{I+1}(g_K - g_R)^2\left[1 + b(-1)^{I-{}^1/_2}\right]^2. \tag{2}$$

Согласно коллективной модели ядра $g_R \approx Z/A \approx 0{,}4$. Однако из-за того, что одночастичное и коллективное движения нуклонов ядра полностью не разделяются, g_R несколько отличается от указанной величины, принимая значения от $+0{,}2$ до $+0{,}6$ [3]. Параметры g_K и b зависят от деталей внутреннего движения нуклонов и определяются одночастичными волновыми функциями. Однако параметр b связан с параметром a, характеризующим положение уровней ротационной полосы $K = {}^1/_2$. Это позволяет записать выражение для магнитного момента ядра в основном состоянии полосы $I = K = \Omega = {}^1/_2$ следующим образом [1]:
для $K = {}^1/_2{}^+$

$$3\mu_0 = g_K + g_R(1-a) - g_l(1-a) + \frac{g_s}{2}, \tag{3}$$

для $K = {}^1/_2{}^-$

$$3\mu_0 = g_R(1-a) + g_l(1+a) - \frac{g_s}{2}, \tag{4}$$

где g_s и g_l — спиновое и орбитальное гиромагнитные отношения непарного протона или нейтрона. Обычно [1, 4] принимают $g_s = 5{,}58$ (для протона) и $-3{,}82$ (для нейтрона) и $g_l = 1$ (для протона) и 0 (для нейтрона). Однако не исключено, что в ядре значения g_s и g_l могут существенно отличаться от приведенных выше гиромагнитных отношений для свободного нуклона. В настоящей заметке будет показано, что для объяснения экспериментальных значений μ_0 ядер Yb^{171} и W^{183} необходима такая перенормировка гиромагнитных отношений g_s и g_l.

Справедливость соотношения (3) с неперенормированными значениями g_s и g_l и $g_R = Z/A$ проверялась на примере Tu^{169} [4]. Однако в то время не было всех необходимых данных для независимого определения g_K и g_R. В настоящее время известны четыре ядра: Tu^{169}, Yb^{171},

---

* Деформированные ядра с $K = {}^1/_2$ были рассмотрены Зарецким и Шутько [2] при другой схеме связи угловых моментов. Однако схема связи, принятая Нильсоном, лучше согласуется с экспериментальными данными.

W^{183} и Pu^{239}, имеющих ротационные полосы с $K = {}^1/_2$, для которых измерен магнитный момент μ_0 и определен параметр a.

Рассмотрим сначала Tu^{169} и Pu^{239}, у которых ротационная полоса характеризуется положительной четностью.

Для Tu^{169} экспериментально определены следующие величины *:

$$a = -0{,}77;$$

$$\mu_0 = -0{,}21 \text{ я. м.};$$

$$\mathfrak{M}_1 \equiv (g_K - g_R)(1 + b) = -2{,}67 \text{ я. м.};$$

$$\mathfrak{M}_2 \equiv (g_K - g_R)(1 - b) = -2{,}34 \text{ я. м.}$$

Эти данные позволяют вычислить значения:

$$b = \frac{\mathfrak{M}_1 - \mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2} = 0{,}067;$$

$$g_K = 2\mu_0 + {}^2/_3\,\mathfrak{M}_1 = -2{,}20;$$

$$g_R = 2\mu_0 + {}^1/_6\mathfrak{M}_1 - {}^1/_2\mathfrak{M}_2 = +0{,}30.$$

Зная эмпирические значения g_K и g_R, легко убедиться, что, действительно, для Tu^{169} соотношение (3) выполняется при неперенормированных значениях g_s и g_l.

Для Pu^{239} экспериментально определены *

$$a = -0{,}58;$$

$$\mu_0 = \pm 0{,}02 \text{ я. м. или } \pm 0{,}4 \text{ я. м.};$$

$$\mathfrak{M}_2 \equiv (g_K - g_R)(1 - b) = \pm 0{,}304 \text{ я. м.};$$

эти данные недостаточны для независимого определения параметров. Однако они связывают численные значения g_K и g_R следующим образом:

$$g_K = 2\mathfrak{M}_2 - 6\mu_0 + 4g_R.$$

Подставляя в соотношение (3) это выражение для g_K и принимая неперенормированные значения g_s и g_l, можно определить g_R. Из-за того, что экспериментальные значения μ_0 и $\mathfrak{M}_2$ неоднозначны, возможны несколько значений g_R. При $\mu_0 = \pm 0{,}02$ я. м. значения g_R близки к $Z / A = 0{,}39$ (0,20, 0,26, 0,41 или 0,47). Но при $\mu_0 = \pm 0{,}4$ я. м. $g_R = 0{,}86$, 1,08, $-0{,}40$ или $-0{,}19$. Поэтому сделать определенный вывод относительно величин g_s и g_l в Pu^{239} нельзя.

Ядра Yb^{171} и W^{183} имеют ротационные полосы $K = {}^1/_2$ отрицательной четности. Выражение (4) для магнитного момента основного состояния полосы в случае $K = {}^1/_2{}^-$ не зависит от g_K. Вся зависимость от одночастичных волновых функций заключена в параметре a, который легко определить из схемы уровней ядра.

Для Yb^{171} известны следующие экспериментальные величины *:

$$a = +0{,}86;$$

$$\mu_0 = +0{,}45 \text{ я. м.};$$

$$\mathfrak{M}_1 \equiv (g_K - g_R)(1 + b) = \pm 0{,}642 \text{ я. м.}$$

---

* См. Приложение.

Эти данные определяют $g_K = +1{,}38$ при $\mathfrak{M}_1 = +0{,}642$ или $g_K = +0{,}42$ при $\mathfrak{M}_1 = -0{,}642$, но не дают g_R. Величину g_R можно определить, воспользовавшись уравнением (4), если принять неперенормированные значения g_s и g_l. Однако g_R оказывается равным $-4{,}0$, что совершенно не согласуется с экспериментальными значениями g_R для других ядер и противоречит нашим представлениям о коллективном движении нуклонов в ядре. Если же принять $g_R = \frac{Z}{A} = 0{,}40$, то для выполнения соотношения (4) в Yb^{171} необходимо брать либо $g_s = -2{,}59$ при $g_l = 0$, либо $g_l = -0{,}32$ при $g_s = -3{,}82$, либо перенормировать и ту и другую величину. Невыполнение соотношения (4), вообще говоря, может быть обусловлено изменением параметра a вследствие смещения ротационных полос $K = {}^1/_2$ и $K = {}^3/_2$. Однако, как показано в работе [5], даже значительное смещение ротационных уровней не приводит к большому изменению параметра a, так что объяснить экспериментальное значение μ_0 без перенормировки g_s и g_l не удается.

Для W^{183} эмпирические значения параметров a, b, g_K, g_R определены Керманом [5]; при этом было учтено смещение ротационных уровней. Получены следующие значения:

$$a = +0{,}17;$$

$$b = +0{,}46;$$

$$g_K = +0{,}16;$$

$$g_R = +0{,}28;$$

$$\mu_0 = +0{,}115 \text{ я. м.}$$

Если принять в качестве гиромагнитных отношений их значения для свободных нуклонов, то из соотношения (4) вытекает, что $g_R = -1{,}9$. Это значение резко отличается от приведенного выше экспериментального значения g_R и противоречит коллективной модели ядра. Поскольку смещение ротационных уровней уже учтено, то в случае W^{183} расхождения могут быть обусловлены только перенормировкой g_s или g_l. Соотношение (4) будет удовлетворено при $g_s = 0{,}226$ и $g_l = 0$ или при $g_s = -3{,}82$ и $g_l = -1{,}52$.

Таким образом, экспериментальные значения магнитных моментов Yb^{171} и W^{183} требуют перенормировки гиромагнитных отношений g_s и g_l для нуклонов ядра.

Приложение

Экспериментальные данные по Tu^{169}, Yb^{171} и Pu^{239}

Tu^{169}

В основном состоянии Tu^{169} имеет спин $I = 1/2$ [6, 7] и магнитный момент $\mu_0 = -0{,}21$ [6, 7]. Уровни ротационной полосы основного состояния характеризуются $\frac{3\hbar^2}{J} = 74\,\text{keV}$ и $a = -0{,}77$ [8].

Время жизни первого ротационного уровня 8,42 keV измерено методом задержанных совпадений: $T_{1/2} = (3{,}7 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-9}$ сек [9]. Это состояние распадается, в основном, путем внутренней электронной конверсии. Коэффициент конверсии для перехода 8,42 keV на M- и N-оболочках $\alpha_M + \alpha_N = 106 \pm 6$, а мультипольность $M1$ ($E2 < 1\%$) [10]. Принимая полный коэффициент конверсии $\alpha = 130$, можно определить $B(M1,\ 3/2 \rightarrow 1/2) = 1{,}58 \cdot 10^{-5} e^2$ барн, что соответствует

$$\mathfrak{M}_1 \equiv (g_K - g_R)(1 + b) = \pm 2{,}67 \text{ я. м.}$$

Из реакции кулоновского возбуждения известна вероятность возбуждения второго ротационного уровня 118,20 keV $B(E2,\ 1/2 \rightarrow 5/2) = 3{,}8\, e^2$ барн^2 [3].

Отношение интенсивностей γ-лучей, соответствующих переходам $5/2 \rightarrow 3/2$ и $5/2 \rightarrow 1/2$, равно $\frac{I_\gamma(109{,}78)}{I_\gamma(118{,}20)} = \frac{22}{2{,}6}$ [11]. Излучение 109,78 keV — смешанное $98M1 + 2E2$. Эти данные позволяют вычислить приведенную вероятность $M1$-перехода $B(M1,\ 5/2 \rightarrow 3/2) = 1{,}43 \cdot 10^{-5}\, e^2$ барн, что соответствует

$$\mathfrak{M}_2 \equiv (g_K - g_R)(1 - b) = \pm 2{,}34 \text{ я. м.}$$

Yb^{171}

Основное состояние имеет спин $I = 1/2$ [6, 7] и магнитный момент $\mu_0 = +0{,}45$ я. м. [6, 7]. Уровни ротационной полосы основного состояния характеризуются $\frac{3\hbar^2}{J} = 72$ keV и $a = 0{,}86$ [8].

Из реакции кулоновского возбуждения известна вероятность $B(E2,\ 1/2 \rightarrow 3/2) = 2{,}48\, e^2$ барн^2 [12]. γ-Излучение 66,72 keV — смешанное $68M1 + 32E2$ [13]. Вычисленное значение приведенной вероятности $M1$-перехода $B(M1,\ 3/2 \rightarrow 1/2) = 0{,}90 \cdot 10^{-6}\, e^2$ барн, что соответствует

$$\mathfrak{M}_1 \equiv (g_K - g_R)(1 + b) = \pm 0{,}642 \text{ я. м.}$$

Pu^{239}

Основное состояние Pu^{239} имеет спин $I = 1/2$ [6, 7] и магнитный момент $\mu_0 = \pm 0{,}02$ я. м. или $\pm 0{,}4$ я. м. [6, 7]. Уровни ротационной полосы характеризуются $\frac{3\hbar^2}{J} = 37$ keV и $a = -0{,}58$ [8].

Из реакции кулоновского возбуждения известна приведенная вероятность $B(E2,\ 1/2 \rightarrow 5/2) = 4{,}2\, e^2$ барн^2 [3]. Отношение интенсивностей γ-лучей, соответствующих переходам $5/2 \rightarrow 3/2$ и $5/2 \rightarrow 1/2$, равно

$$\frac{I_\gamma(49{,}47)}{I_\gamma(57{,}31)} = 1{,}8 \ [6, 7].$$

Излучение 49,47 keV — смешанное $78M1+22E2$ [6, 7]. Используя эти экспериментальные данные, можно вычислить $B(M1,\ {}^5/_2 \pm {}^3/_2) = 2{,}42\cdot 10^{-7}\, e^2$ барн, что соответствует

$$\mathfrak{M}_2 \equiv (g_K - g_R)(1 - b) = \pm 0{,}304 \text{ я. м.}$$

Научно-исследовательский
физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Nilsson S. G., Kgl. danske vid. selskab. Mat.-phys. medd., 29, *16* (1955).
2. Зарецкий Д. Ф., Шутько А. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 32, 370 (1957).
3. Alder K., Bohr A., Huus T., Mottelson B., Winter A., Rev. Mod. Phys., 28, 432 (1956).
4. Mottelson B., Nilsson S. G., Z. Phys., **141**, 127 (1955).
5. Kerman A. K., Kgl. danske vid. selskab. Mat.-phys. medd., 30, *15* (1956).
6. Strominger D., Hollander J. M., Seaborg G. T., Rev. Mod. Phys., 30, No 2, part II (1958).
7. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Схемы распада радиоактивных ядер. — Изд. АН СССР, М.—Л., 1958.
8. Mottelson B., Nilsson S. G., Kgl. danske vid. selskab. Mat.-phys. Skrif., 1, *8* (1959).
9. Beekhuis H., de Waard H., Physica, **24**, 767 (1958).
10. Charpak G., Suzor F., J. Phys. et radium., **20**, 513 (1959).
11. Hatch E., Boehm F., Marmier P., DuMond J., Phys. Rev., 104, 745 (1956).
12. Elbek B., Nielsen K. O., Olesen M. C., Phys. Rev., **108**, 406 (1957).
13. Романов В. А., Тучкевич В. В., Иодко М. Г., Кресин О. М., Тр. Совещания по ядерной спектроскопии — ОИЯИ, Дубна, 1959.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 3 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. Г. БЕРКОВСКИЙ и В. Г. ПОЛЬСКИЙ

ЗАВИСИМОСТЬ УСИЛЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ УМНОЖИТЕЛЕЙ ОТ АМПЛИТУД ИМПУЛЬСОВ И ИНТЕРВАЛОВ ВРЕМЕНИ МЕЖДУ НИМИ

Введение

Белл и др. [1], а также Колдуэлл и Тернер [2], исследуя сцинтилляционные счетчики, обнаружили у нескольких типов фотоэлектронных умножителей зависимость амплитуд импульсов от интегральной скорости счета. Те же авторы наблюдали зависимость усиления ФЭУ от величины амплитуд импульсов.

Зависимость усиления ФЭУ от режима токовой загрузки серьезно затрудняет во многих случаях измерение энергии регистрируемого излучения. Для количественной оценки возможных погрешностей измерения в широком диапазоне скоростей счета и исследования указанной зависимости нами была разработана специальная аппаратура и исследовано несколько десятков экземпляров фотоумножителей (преимущественно ФЭУ-33).

Методика измерений и аппаратура

Зависимость усиления ФЭУ от режима токовой загрузки, с нашей точки зрения, значительно удобнее исследовать не в условиях сцинтилляционного счетчика, а при помощи импульсных источников света, периодичность и световой поток которых можно легко варьировать. Нами были использованы два однородных с независимой регулировкой источника, интервал времени между вспышками которых можно весьма просто регулировать, начиная с наносекундного диапазона.

Два импульсных источника света, управляемые задающим генератором, периодически засвечивают парами световых вспышек катод исследуемого ФЭУ, анодные импульсы которого подаются на осциллограф. При изменении либо интервала времени между наблюдаемыми на экране осциллографа импульсами, либо интенсивности «первых» световых вспышек (т. е. амплитуды первых импульсов на экране) легко замерить соответствующие изменения амплитуд «вторых» импульсов.

Принципиальная электрическая схема управляемых импульсных источников света изображена на рис. 1. Импульсы от задающего генератора сдвинутых импульсов типа ГИС-1 поступают на Вх1 и Вх2 с частотой 2kHz. Каскады на лампах $Л_5$ и $Л_6$ (6Н1П) собраны по схеме ждущих блокинг-генераторов, выходные импульсы положительной полярности которых отпирают тиратроны $Л_3$ и $Л_4$ (ТГИ1-3/1). В анодные цепи тиратронов включены разрядники $Л_1$ и $Л_2$ (РБ-2), наполненные водородом до давления 100 мм рт. ст. Указанное давление водорода при данной конструкции электродов разрядника обеспечивает минимальную длительность световых вспышек при зажигании разряда (порядка 1 нсек [3]).

При разрядке распределенных емкостей анодных цепей через тиратроны к разрядникам прикладываются импульсные напряжения порядка 1500 V и в них возникает пробой, сопровождаемый световой вспышкой. Плавную регулировку величины временного интервала между световыми

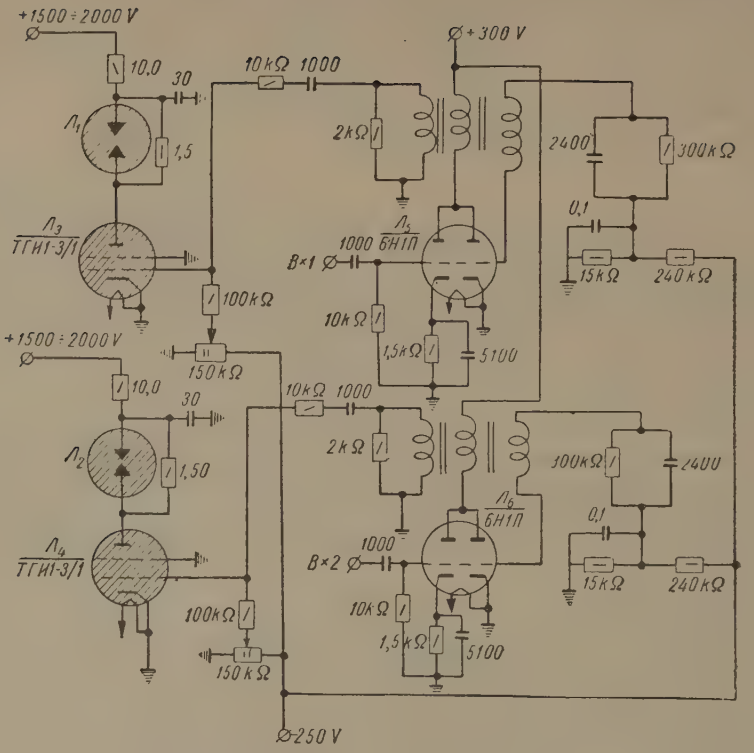

+1500÷2000 V
10,0
30
1,5
Л1
Л3
ТГИ1-3/1
10kΩ
1000
2kΩ
+300 V
Л5
6Н1П
1000
B×1
10kΩ
1,5kΩ
5100
2400
300kΩ
0,1
15kΩ
240kΩ
100kΩ
150kΩ
+1500÷2000 V
10,0
30
Л2
1,50
Л4
ТГИ1-3/1
10kΩ
1000
2kΩ
100kΩ
2400
0,1
Л6
6Н1П
1000
B×2
15kΩ
240kΩ
10kΩ
1,5kΩ
5100
100kΩ
150kΩ
-250 V

Рис. 1. Принципиальная электрическая схема управляемых импульсных источников света

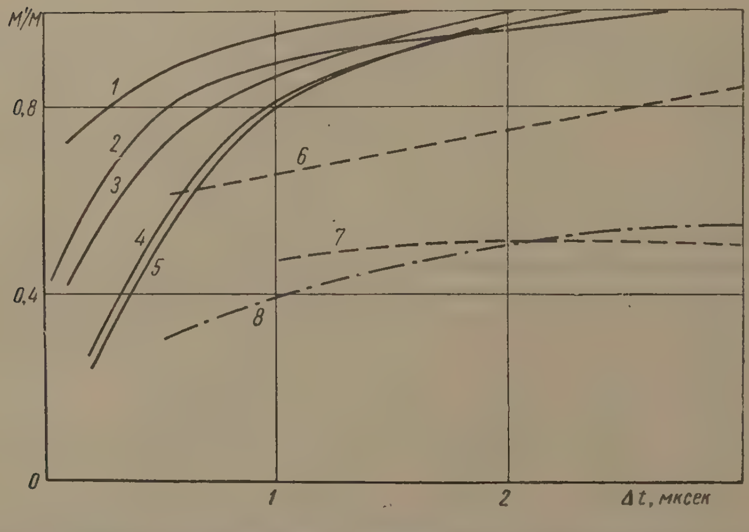


Рис. 2. Кривые восстановления коэффициента усиления ФЭУ при увеличении интервала времени между импульсами (сплошная линия — ФЭУ-33; пунктир — RCA-6810A): *1* — № 193; $J_1 = 480$ mA, $J_2 = 420$ mA; *2* — № 227; $J_1 = 530$ mA, $J_2 = 340$ mA; *3* — № 288; $J_1 = 500$ mA, $J_2 = 480$ mA; *4* — № 335; $J_1 = 840$ mA; $J_2 = 810$ mA; *5* — № 337; $J_1 = 480$ mA; $J_2 = 480$ mA; *6* — № 308; $J_1 = 140$ mA, $J_2 = 110$ mA; $T_в = 7$ мксек; *7* — № 308; $J_1 = 220$ mA; $J_2 = 170$ mA, $T_в = 15$ мксек; *8* — *R*CA 6810A; $J_1 = 600$ mA, $J_2 = 600$ mA, $T_в = 20$ мксек; J_1 — амплитуда первого импульса, J_2 — второго импульса при $\Delta t \gg T_в$; Δt — интервал времени между импульсами; *M* — коэффициент усиления при $\Delta t \gg T_в$, *M'* — то же при $\Delta t < T_в$

импульсами (до 0,5 мксек) можно получить, изменяя величину отрицательного напряжения на управляющих сетках тиратронов $Л_3$ и $Л_4$.

При проведении исследования в наносекундном диапазоне использовался специальный скоростной осциллограф [4], а в более широком диапазоне интервалов времени — осциллограф ИО-4.

Результаты измерений

Исследование зависимости амплитуды «второго» импульса от интервала времени между импульсами проводилось на большом количестве ФЭУ-33 (30 шт.), ФЭУ-11 (2 шт.), ФЭУ-13 (2 шт.), RCA-6810A (1 шт.), RCA-6342 (3 шт.). Напряжение питания ФЭУ устанавливалось в пределах 3÷4 kV. У ФЭУ-11 и ФЭУ-13 исследуемая зависимость не была обнаружена совсем, а у ФЭУ RCA-6810A и RCA-6342 очень сильно.

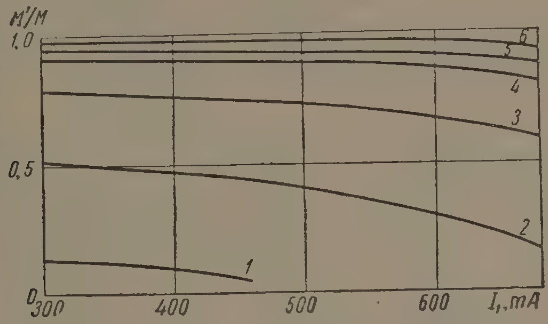


Рис. 3. Зависимость M'/M при $\Delta t = \text{const}$: 1 — $\Delta t = 0{,}1$ мксек; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 1,5; 5 — 2,0; 6 — 2,5 мксек

Результаты измерений в виде зависимостей коэффициента усиления ФЭУ от интервала времени между импульсами пары (кривые восстановления) приведены на рис. 2. Из кривых видно, что все исследованные ФЭУ-33 имеют время восстановления номинального значения коэффициента усиления $T_в \leqslant 3$ мксек, а ФЭУ RCA-6810A и RCA-6342 — $T_в = 15 \div 20$ мксек.

Отсутствие исследуемой зависимости у ФЭУ-11 и ФЭУ-13 объясняется значительно большей (по сравнению с другими типами ФЭУ) шириной выходного импульса. При отсутствии оптимального режима распределения на первых каскадах ФЭУ-33, приводящего к значительному увеличению длительности выходных импульсов, исследуемая зависимость также не имела места.

На той же установке исследовалась зависимость амплитуды «второго» импульса от амплитуды «первого» при различных интервалах времени между ними (от 0,1 до 2,5 мксек). Результаты измерений для одного из экземпляров ФЭУ-33 изображены на рис. 3. Как и следовало ожидать, при увеличении амплитуды «первого» импульса амплитуда «второго» уменьшается. Для различных экземпляров ФЭУ наклон кривых может быть существенно разным.

Цитированная литература

1. Bell R., Davis R., Bernstein W., Rev. Scient. Instrum., 26, 726 (1955).
2. Cardwell R., Turner S., Nucleonics, **12**, 47 (1954).
3. Malmberg J., Rev. Scient. Instrum., 28, 1027 (1957).
4. Польский В. Г., Сборник материалов по вакуумной технике, № 21.— Госэнергоиздат, 1959.

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛЫ X ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ЯДЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Б. С. Джелепов, Р. Б. Иванов, В. Г. Недовесов и Ю. Т. Пузынович. α-Излучение U^{233} 258

С. А. Баранов, Р. М. Полевой, Ю. Ф. Родионов, Г. В. Шишкин и В. М. Шубко. Изучение радиоактивного распада Th^{231} 261

К. Я. Громов, Б. С. Джелепов, А. Г. Дмитриев, В. А. Морозов и К. И. Яковлев. Конверсионные электроны и γ-лучи Tu^{165} 272

А. А. Абдуразаков, К. Я. Громов, Б. С. Джелепов, Ю. В. Норсеев, Г. Я. Умаров и В. Г. Чумин. О 75-минутной активности Yb 278

П. А. Бонч-Осмоловская, Б. С. Джелепов и О. Е. Крафт. Изучение позитронных спектров нейтронодефицитных изотопов 283

Б. С. Джелепов, Б. А. Емельянов, К. П. Куприянова и Ю. П. Подкопаев. О β^--распаде La^{140} 288

Н. А. Воинова, Б. С. Джелепов и Н. Н. Жуковский. Исследование γ-излучения Ag^{110*} в области энергий 0,2÷2,0 MeV. 291

Б. С. Джелепов и Ю. В. Хольнов. γ-Спектр $Eu^{152,154}$ в интервале энергий 245÷500 и 1450÷2000 keV 300

Б. С. Джелепов и М. А. Долгобородова. Резонансное рассеяние γ-лучей La^{140} . . 304

Б. С. Джелепов, В. Л. Румянцев, Ю. В. Хольнов и Г. Е. Щукин. γ-Спектр W^{187} . 311

В. И. Барановский и Г. М. Городинский. Определение чисел актов распада электронно-захватных препаратов при помощи 4π-сцинтилляционного счетчика 313

Е. П. Григорьев и М. П. Авотина. Сравнение теории неаксиальных ядер с экспериментом 324

Э. Е. Берлович. О некоторых применениях метода совпадений в ядерной спектроскопии 336

Г. Е. Кочаров и М. А. Ямщиков. Ионизационная камера в магнитном поле 350

Г. А. Королев и Г. Е. Кочаров. Исследование импульсов, возникающих на сетке ионизационной камеры 357

Л. К. Пекер. Ротационные уровни деформированных нечетно-нечетных ядер . 365

Л. К. Пекер. К интерпретации высоких возбужденных уровней W^{182} 369

Л. К. Пекер и Д. А. Варшалович. Магнитные моменты деформированных ядер с $K = {}^1/_2$ 372

А. Г. Берковский и В. Г. Польский. Зависимость усиления фотоэлектронных умножителей от амплитуд импульсов и интервалов времени между ними . . . 377

В. И. ЛЕНИН

К 90-летию со дня рождения

Материалы IV Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии

(Ростов-на-Дону, 29 июня — 6 июля 1959 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. БАЧКОВСКИЙ

ВЫБОР КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Для исследования тонкой структуры рентгеновских спектров, ширины и формы эмиссионных линий и краев поглощения нужны приборы с большой разрешающей способностью, которую можно относительно просто измерить только для двойного кристалл-спектрометра. Для обеспечения большой разрешающей силы двойного кристалл-спектрометра в нем должны быть использованы совершенные кристаллы. Совершенным является в этом смысле такой кристалл, естественная ширина отражения которого близка ширине, подсчитанной по теории Эвальда — Дарвина и Прино — Келлера.

Если ограничиться достаточно малыми площадями, то этому условию удовлетворяет большое количество кристаллов. Даже кристаллы хлористого натрия [1] и хлористого калия [2], выращенные из расплава, близки к идеально совершенным кристаллам, если использовать очень малые площади.

Когда требуется большая светосила, необходимо применять более широкие пучки рентгеновых лучей. Кроме того, место отражения перемещается вдоль кристалла, но очень трудно найти кристаллы, которые совершенны на достаточно большой площади. Один и тот же кристалл может быть совершенным в одном месте поверхности и несовершенным в другом. Удобные места можно было бы искать, закрывая постепенно оба кристалла в двойном кристалл-спектрометре при параллельном положении кристаллов и измеряя кривые отражения для комбинаций разных мест обоих кристаллов. Однако этот метод был бы очень трудоемким.

Метод фотографирования структуры поверхности, предложенный мной 20 лет назад [3] и примененный Гогоберидзе [4], дает возможность определить местоположение, величину и форму отражающих областей кристалла и даже измерить взаимный наклон мозаичных блоков. Однако этот метод позволяет обнаружить лишь такие искажения поверхности кристалла, которые соответствуют собственной угловой ширине примененного излучения, т. е. (при обычно используемых линиях) приблизительно половину угловой минуты. Но это совершенно недостаточно при выборе кристаллов для двойного кристалл-спектрометра. Мы сделали попытку усовершенствовать этот метод с целью повышения разрешающей способности.

На рис. 1 показана принципиальная схема установки. Крестиком обозначен точечный фокус трубки с резкой фокусировкой. Лучи падают на кристалл кальцита в положении для отражения второго порядка. После отражения от этого кристалла пучок рентгеновых лучей падает на исследуемый кристалл в антипараллельном положении относительно первого кристалла. Так как расстояние между кристаллами 3 м, то для уменьшения поглощения пучок лучей проходит через трубу, наполненную водородом. Исследуемый кристалл укреплен на подвижном столике таким образом, чтобы его можно было перемещать вдоль отражающей поверхности. Рентгеновы лучи, отраженные от этого кристалла, попадают на фотопластинку, расположенную на самом близком, по возможности, расстоянии от кристалла.

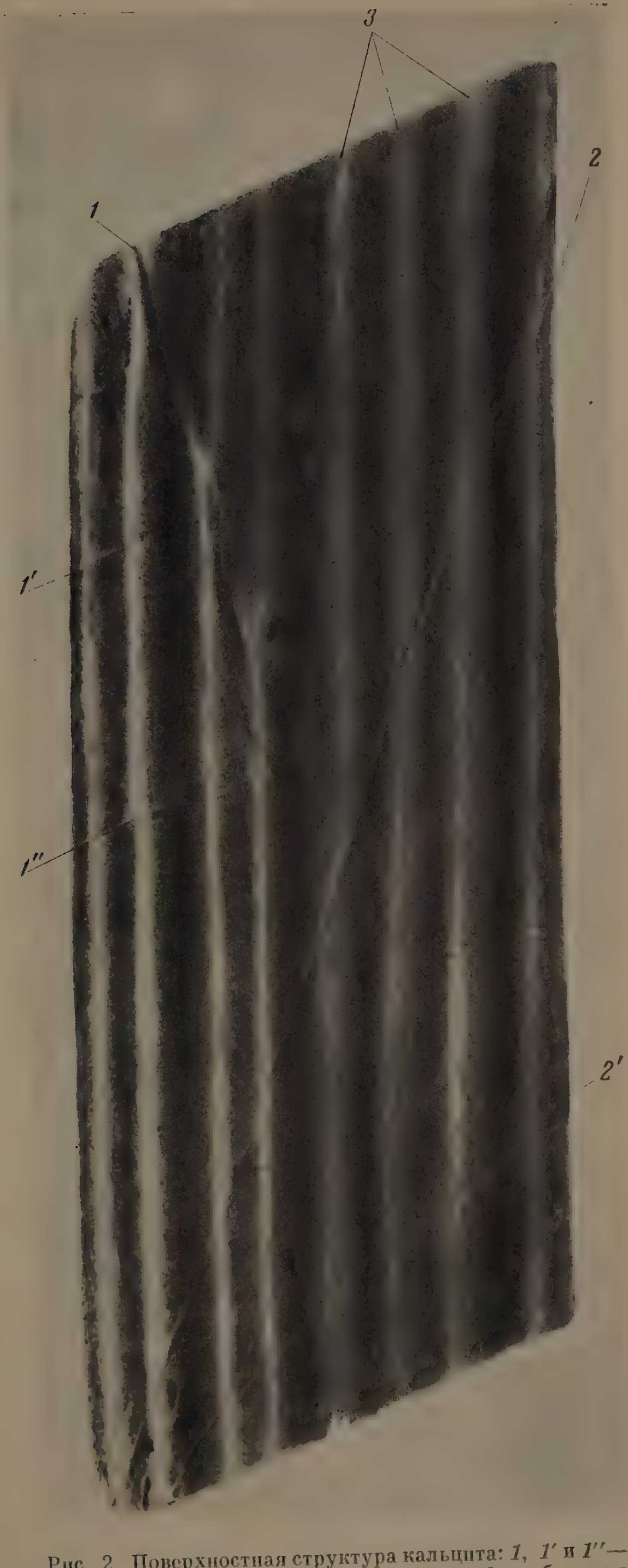


Рис. 2. Поверхностная структура кальцита: *1*, *1′* и *1″* — границы блоков, *2* и *2′* — ступеньки, *3* — области с различными постоянными решетки

Ввиду того что кристаллы расположены антипараллельно, отражение от второго кристалла происходит лишь в очень узкой зоне, структура которой появляется на фотопластинке. Для того чтобы получить подобную картину структуры всей поверхности кристалла, необходимо постепенно двигать кристалл и производить снимки в отдельных положениях.

Пример поверхностной структуры кальцита * показан на рис. 2. Здесь виден ряд зон отражения, показывающих, какие участки кристалла обладают совершенной структурой, а какие имеют искажения. Из фотографии явствует, что некоторые зоны отражения имеют в одном месте разрыв и сдвинуты параллельно в косом направлении. Это явление свидетельствует о том, что кристаллографические плоскости в этих местах немного взаимно наклонены. Соединяя эти места разрыва, можно определить местоположение границ двух соседних мозаичных блоков. С другой стороны, ступенчатый характер поверхности кристалла не оказывает никакого влияния на местоположение и ширину отражающей зоны (кристалл, подаренный проф. Боровским, был уже протравлен).

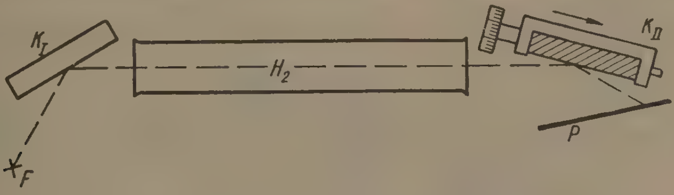


Рис. 1. Схема установки: K_I и K_{II} — кристаллы, F — источник; P — фотопластинка

Расширение зон отражения свидетельствует о несовершенстве кристалла, обусловленном неодинаковым расстоянием между кристаллографическими плоскостями (например, из-за загрязнений). Места, где зоны отражения узкие и параллельные, относятся к участкам с совершенной поверхностной структурой; они пригодны для применения в двойном кристалл-спектрометре с большой разрешающей силой.

Итак, при помощи описанного метода можно достаточно просто найти на поверхности кристалла участки с совершенной структурой, границы мозаичных блоков и неправильности постоянной решетки. Угловая разрешающая сила, достижимая этим методом, лучше чем 3″. Это значит, что она приблизительно того же порядка, что и теоретическая ширина кривых отражения.

Институт технической физики
Чехословацкой Академии наук

Цитированная литература

1. Renninger M., Naturwissenschaften, 22, 334 (1934).
2. Bačkovský J., Buběková R., Českosl. časop. Fys., 6, 647 (1956); Чехосл. физ. ж., 7, 80 (1957).
3. Bačkovský J., J. Phys., 9, 471 (1938).
4. Гогоберидзе Д. Б., Ж. эксперим. и теор. физ., 10, 96 (1940).

---

* Приношу сердечную благодарность И. Б. Боровскому за присылку кристаллов кальцита.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

К. И. НАРБУТТ, Р. Л. БАРИНСКИЙ и И. С. СМИРНОВА

ЯДЕРНЫЙ ГЕНЕРАТОР РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

За последние годы вопрос о возможности замены рентгеновской трубки искусственным радиоактивным источником излучения стал вызывать интерес у многих исследователей. В зарубежной периодической литературе появился ряд работ, посвященных изучению этого вопроса. При этом основное внимание исследователей было обращено на использование в качестве генераторов рентгеновского излучения β-источников. Лиден и Старфелт [1], например, предлагают конструкцию β-источника, дающего возможность возбуждать характеристическое рентгеновское излучение как β-частицами (аналог рентгеновской трубки с первичным методом возбуждения), так и тормозным излучением, возникающим при торможении β-частиц в экране-оболочке, окружающем источник (аналог флуоресцентного возбуждения рентгеновых лучей). В указанной работе изучен вопрос о возбуждении характеристического рентгеновского *K*-излучения свинца и олова β-частицами от источников S^{35} (170 keV) и P^{32} (1700 keV). Рейффел и Хамфриз дали наиболее полную сводку работ по использованию источников рентгеновых лучей, возбуждаемых β-частицами [2]. Источники рентгеновых лучей, возбуждаемых β-излучением от Sr^{90} — Y^{90} и Eu^{155}, использовались ими для радиографии, для определения плотности протекающей жидкости и толщины слоя фотографической эмульсии. Эти авторы предлагают применять такие источники рентгеновых лучей для флуоресцентного анализа в некоторых простых химических системах. Рентгеновское излучение, возникающее в результате распада путем *K*-захвата искусственного изотопа Fe^{55}, практически используется для определения содержаний серы в нефтяных продуктах [3], хлора и брома в органических жидкостях [4]. В этих работах содержание элемента определялось по массовому коэффициенту поглощения рентгеновых лучей от источника Fe^{55}. Кроме того, источник Fe^{55} может быть применен для возбуждения характеристического рентгеновского излучения легких элементов [5]. О применении радиоактивных изотопов Tu^{170} и Tl^{204} для анализа на тантал и ниобий кратко сообщается в статье Якубовича [6].

Нами было использовано γ- и рентгеновское излучение источника Tu^{170} для флуоресцентного возбуждения *K*-излучения элементов от ^{30}Zn до ^{92}U. Источник Tu^{170} распадается путем β — γ-распада. В состав излучения источника входят: 1) β-излучение с энергией 968 keV и 884 keV [7], 2) γ-излучение с энергией 84 keV [7], 3) рентгеновское излучение иттербия и тулия (в основном Yb-$K_{\alpha_{1,2}}$, Tu-$K_{\alpha_{1,2}} \simeq$ 52 keV) [8, 9], 4) тормозное излучение, возникающее при торможении β-частиц в веществе источника [8].

Первоначально мы ориентировались на смешанное возбуждение характеристического рентгеновского излучения элементов как β-частицами (первичный метод возбуждения), так и γ- и рентгеновским излучением (флуоресцентное возбуждение). Однако вставшая в дальнейшем задача всемерного снижения фона с целью повышения чувствительности анализа заставила нас остановиться на флуоресцентном методе возбуждения, пойдя на использование лишь части излучения источника. β-частицы были исключены из процесса возбуждения характеристического рентгеновского излучения образцов; полная задержка β-частиц осуществлена системой алюминиевых фильтров, расположенных между тулиевым источником и исследуемым образцом. Таким исключением β-частиц обеспечивается значительное снижение фона, как это будет проиллюстрировано ниже.

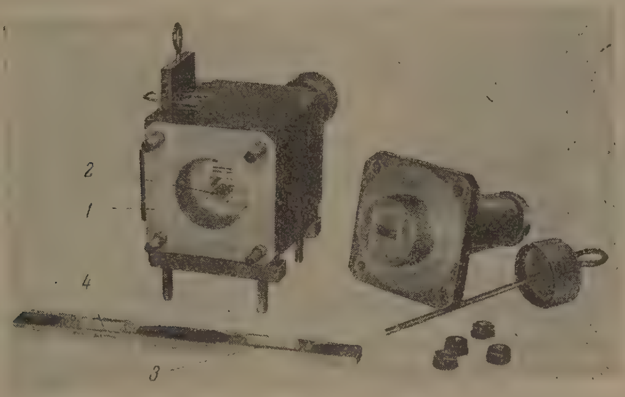


Рис. 1. Контейнер в разобранном виде: *1* — свинцовый контейнер; *2* — рамка с тулием, запрессованным в алюминиевую фольгу; *3*— подаватель образцов; *4* — держатель образца; *5* — тросик для выталкивания образцов; *6* — щель для выхода рентгеновского излучения; *7* — заслонка; *8* — рукоятка подавателя образца

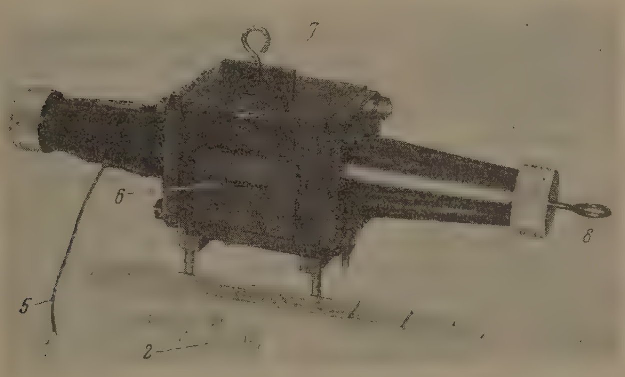


Рис. 2. Общий вид контейнера в собранном виде (обозначения те же, что и на рис. 1)

Источник Tu^{170} был приготовлен из окиси тулия. Порошкообразная Tu_2O_3 была запрессована в гофрированную кювету из 50-микронной алюминиевой фольги и подвергнута мощному нейтронному облучению. Полученный таким образом искусственный радиоактивный источник, имевший первоначальную активность 12 Cu *, был загружен в специальный контейнер. Надежная защита от радиоактивного излучения обеспечивалась свинцовыми стенками контейнера, имеющими толщину 4,5 см. Конструкция контейнера позволяет безопасно для экспериментатора вводить образцы внутрь контейнера, помещая их вблизи источника на пути пучка γ- и рентгеновского излучения. На рис. 1 приведена фотография контейнера в разобранном виде. На рисунке видна внутренняя часть контейнера с загруженным в него источником. На рис. 2 дан общий вид контейнера в рабочем положении.

---

* Следует заметить, что работа проводилась в течение года, и приводимые ниже результаты получены при активности источника, не превышающей 1,5 Cu.

Ввиду слабой интенсивности возбуждаемого флуоресцентного рентгеновского излучения пришлось отказаться от исследования спектрального состава излучения кристалл-дифракционным методом. Был применен бескристальный метод исследования энергии излучения, основанный на использовании сцинтилляционного счетчика и амплитудного анализатора. Блок-схема установки приведена на рис. 3. Сцинтилляционный счетчик состоит из кристалла NaJ(Tl) (20 × 5 × 1,5 мм) и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-29. Коэффициент усиления линейного усилителя 500, ширина канала одноканального амплитудного анализатора 1 V, разрешающее время 1÷2 мксек.

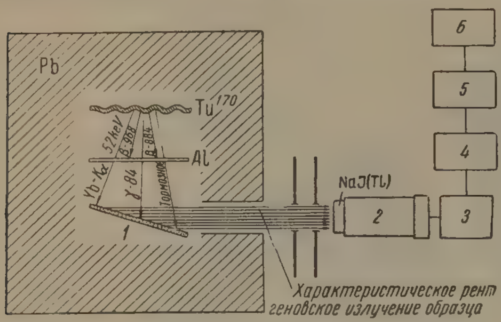


Рис. 3. Блок-схема установки: *1*—образец; *2* — ФЭУ-29, *3* — катодный повторитель; *4* — усилитель; *5* — дифференциальный амплитудный анализатор; *6* — пересчетная схема

Учитывая тот факт, что величина рассеянного фона зависит от способа приготовления образца, мы остановились на способе, описанном ранее одним из авторов [10], видоизменив его следующим образом. Образцы готовятся в виде жестких таблеток путем прессования напыленного на бумагу вещества и полистирола, служащего подложкой. Расход вещества 100 мг при площади таблетки 6 см².

С первых же экспериментов по возбуждению характеристического рентгеновского излучения перед нами встала серьезная проблема уменьшения фона, создаваемого рассеянным внутри контейнера и выходящим через его щель излучением источника и рентгеновским излучением, возникающим в свинцовых стенках контейнера. Первоначально предусмотренные меры, выразившиеся в том, что все внутренние части контейнера были сделаны из алюминия, оказались недостаточными. В первых экспериментах интенсивность фона была выше интенсивности характеристического излучения образцов. Значительного снижения фона удалось добиться при помощи следующих мер.

1) тщательной коллимации выходящего из контейнера пучка;

2) рационального выбора способа приготовления образцов, обеспечивающего уменьшение рассеяния на самом образце;

3) рационального выбора материала держателя образца, обеспечивающего лучшее поглощение излучения, рассеянного на задней стенке контейнера;

4) полной фильтрации β-частиц.

Для иллюстрации последнего пункта приведен рис. 4. На рисунке даны линии, обусловленные *K*-серией йода, и кривые амплитудного распределения импульсов фона, полученные при полной (*a*′) и неполной (*б*′) фильтрации β-частиц. Максимум *I* соответствует энергии 52 keV и является результатом рассеяния рентгеновского излучения самого источника Tu^{170} на внутренних стенках контейнера. Максимум *II* соответствует энергии Pb-K_α и является результатом возбуждения ядерным излучением характеристического излучения свинца (в основном свинца стенки контейнера, противолежащей выходной щели). С введением в контейнер таблетки с исследуемым веществом форма и высота кривой спектрального распределения фона несколько изменяется, но зависимость этого изменения от *Z* незначительна, и для близких *Z* фон практически одинаков. Это обстоятельство дает возможность производить графическое вычитание фона. При условии неравномерности фона эта возможность приобретает решающее значение для исследования энергетического состава характеристического излучения образцов. Все приведенные ниже кривые энергетического состава излучения представляют собой результат, полученный после вычитания кривой распределения фона из экспериментальной кривой распределения амплитуд импульсов от флуоресцентного излучения образцов.

Эффективность возбуждения характеристического излучения различных элементов определяется энергетическим составом излучения источника Tu^{170}. На рис. 5 представлены линии, обусловленные K-сериями ряда элементов, находящихся в различных условиях возбуждения.

K-серия Ge находится в неблагоприятных условиях возбуждения, поскольку энергия первичного излучения сильно превышает энергию возбуждения (11,1 kV).

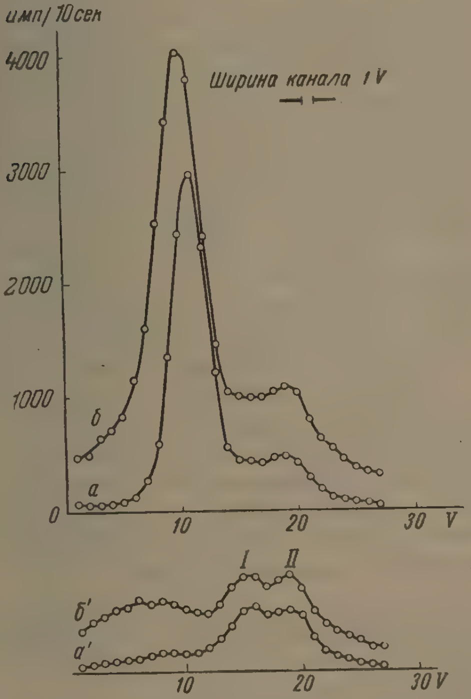


Рис. 4

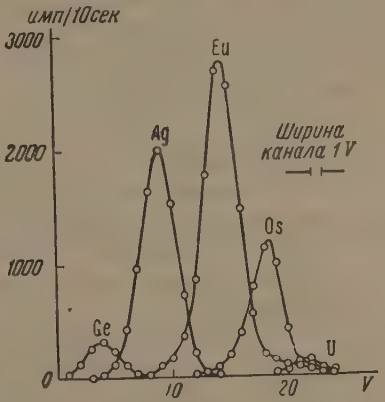


Рис. 5

Рис. 4. Экспериментальные кривые амплитудного распределения импульсов (излучатель — йод). В нижней части рисунка приведены аналогичные кривые аплитудного распределения импульсов фона. a и a' — при полной фильтрации β-частиц; $б$ — $б'$— при частичной фильтрации

Рис. 5. Кривые амплитудного распределения импульсов от характеристического K-излучения Ge, Ag, Eu, Os, U, находящихся в различных условиях возбуждения

K-серия Ag (энергия возбуждения 25,5 kV) находится в промежуточном положении между случаями Ge и Eu.

K-серия Eu (энергия возбуждения 48,6 kV) оптимально возбуждается излучением с энергией 52 keV; в ее возбуждении принимают участие также γ-излучение (84 keV) и тормозное излучение.

K-серия Os (энергия возбуждения 78,1 kV) возбуждается излучением с энергией 84 keV и тормозным излучением и не возбуждается излучением с энергией 52 keV.

K-серия U (энергия возбуждения 115 keV) возбуждается только тормозным излучением.

На рис. 6 приведены данные, характеризующие зависимость от Z эффективности возбуждения K-излучения элементов от $Z = 30$ до $Z = 92$ рентгеновским и γ-излучением источника Tu^{170}. Как видно, исследуемый в работе ядерный генератор рентгеновых лучей наиболее эффективен для элементов от $Z = 47$ до $Z = 64$ *.

---

* Данные, представленные на рис. 6, отличающиеся от приведенных в предварительном сообщении [11], представляют собой результат уточнения наших измерений в процессе дальнейшей работы.

В случае, когда регистрируемое сцинтилляционным спектрометром характеристическое излучение имеет энергию выше 33 keV, в кривой распределения амплитуд импульсов наблюдаются дополнительные максимумы, связанные с возбуждением исследуемым излучением характеристического излучения йода, входящего в состав кристалла NaJ(Tl) [12]. На рис. 7 показано энергетическое распределение амплитуд импульсов, наблюдающееся в случае танталового излучателя. Максимум *А* соответствует *K*-излучению тантала, максимум *Б* — *L*-излучению тантала. Максимум *В* является суммой импульсов от квантов основного *K*-излучения Ta, потерявших 33 keV на возбуждение *K*-излучения йода, и импульсов от *K*-излучения йода. Появление таких «ложных» максимумов, не соответствующих энергетическому составу излучения, выходящего из контейнера, и связанных только с кристаллом-сцинтиллятором, является серьезной помехой при интерпретации наблюдаемого распределения импульсов по амплитудам, т. е. при изучении энергетического спектра исследуемого излучения. Возможный путь избавления от этих помех — использование сцинтилляторов с легкими компонентами таких, например, как LiF, или органические кристаллы.

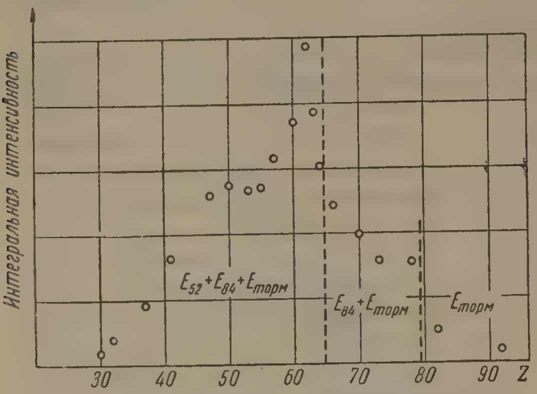


Рис. 6. Зависимость от *Z* эффективности возбуждения *K*-излучения элементов рентгеновским и γ-излучением источника Tu^{170}. Пунктирными линиями отмечены границы, разделяющие элементы, находящиеся в резко различных условиях возбуждения

На рис. 8 приведена кривая дисперсии сцинтилляционного спектрометра. Эта кривая в области энергий 0÷100 keV представляет собой ломаную, состоящую из двух прямолинейных участков. Излом кривой дисперсии наблюдался и другими исследователями [13, 14], которые предполагают, что он связан со свойствами кристалла NaJ(Tl). На этом же рисунке приведена кривая разрешающей способности сцинтилляционного спектрометра, определяемой отношением полуширины линии к ее энергии. Последняя имеет резкий скачок в том же месте, где на кривой дисперсии имеется излом.

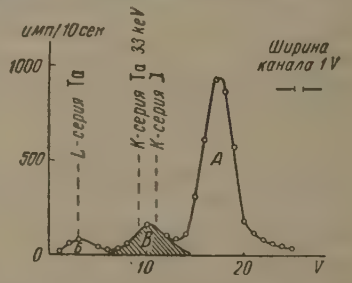


Рис. 7. Амплитудное распределение импульсов, наблюдаемое при регистрации характеристического излучения тантала. «Ложный» максимум заштрихован

Несмотря на невысокую разрешающую способность описанного нами сцинтилляционного спектрометра (см. рис. 5), его все же можно использовать для решения некоторых аналитических задач. Вместе с тем необходимо отметить, что возможности значительного улучшения разрешающей способности сцинтилляционного спектрометра далеко еще не исчерпаны (использование более высококачественных кристаллов, а также применение пропорционального счетчика). В качестве одного из возможных применений обсуждаемого метода (на достигнутом нами уровне разрешающей способности) можно предложить классический пример анализа на пары элементов Ta — Nb и Hf — Zr. Как видно из рис. 9, линии Ta и Nb вполне разрешены.

Для первого практического применения ядерного генератора мы поставили задачу количественного определения суммы редких земель в различных минералах. Наличие неравномерного фона, о котором говорилось выше, устанавливает предел чувствительности и точности метода. Вопрос о снижении интенсивности фона тождествен с вопросом о повышении чувствительности и точности анализа. Поэтому дальнейшее проведение мероприятий по снижению фона имеет решающее значение для повышения возможностей исследуемого в работе метода анализа. В этом направлении нам представляется перспективным как более рациональный выбор радиоактивного источника, так и некоторые изменения в конструкции контейнера. На рис. 10 изображена серия линий, полученных на искусственных смесях, имеющих различное содержание суммы редких земель (цериевой группы) от 2,5 до 100%.

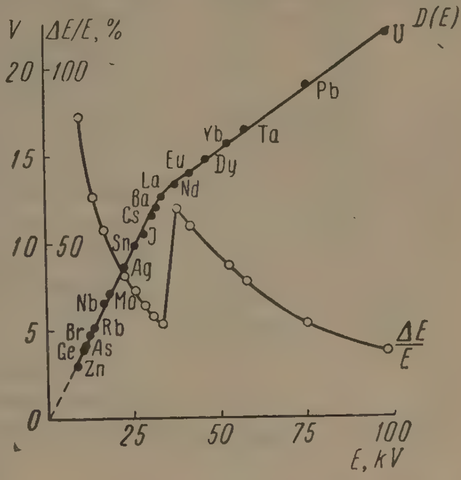


Рис. 8. Кривые, характеризующие дисперсию $D(E)$ и разрешающую способность $\Delta E/E$ сцинтилляционного спектрометра

Чувствительность предлагаемого метода анализа на содержание суммы редких земель цериевой группы равна 0,5%, ошибка в интервале содержаний от 5 до 100% составляет 5% от определяемой величины. Для меньших содержаний — от 5 до 0,5% ошибка возрастает до 20% от определяемой величины, при этом увеличивается время счета на одной точке — с 10 до 100 сек.

На рис. 11 приведены кривые амплитудного распределения импульсов характеристического рентгеновского излучения, полученные для различных редкоземельных минералов. В случае монацита и ортита, содержащих только цериевую группу редких земель, описанным выше методом произведено количественное определение содержания суммы редких зе-

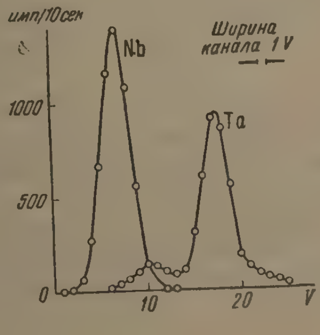


Рис. 9

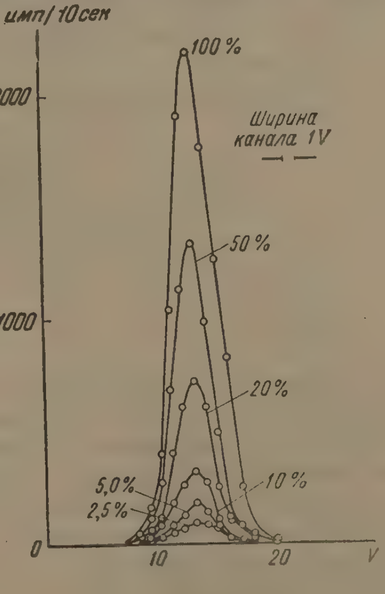


Рис. 10

Рис. 9. Кривые амплитудного распределения импульсов, обусловленных K-излучением ниобия и тантала

Рис. 10. Кривые амплитудного распределения импульсов, обусловленных K-излучением элементов цериевой группы редких земель, полученные при различных содержаниях суммы редких земель

мель. Полученные этим методом результаты можно сравнить с данными, полученными обычным рентгено-спектральным флуоресцентным методом при возбуждении характеристического излучения (L-серии) редких земель первичным излучением рентгеновской трубки и при кристалл-дифракционном методе исследования спектрального состава излучения. Сравнение результатов, полученных этими двумя методами, проводится в таблице.

Как видно из рис. 11, каждый из минералов имеет свою, характерную для него кривую распределения импульсов по амплитудам, соответствующую спектральному составу характеристического рентгеновского излучения, что позволяет использовать метод для диагностики минералов. По форме такой кривой можно сразу же, без дополнительной обработки результатов, получить сведения о качественном элементарном составе минерала. Например, из приведенных на рис. 11 кривых следует, что монацит содержит редкие земли только цериевой группы; ортит — в основном цериевой группы; фергюсонит — как цериевой, так и иттриевой группы, а также уран; эвксенит — иттриевой группы и уран; виикит — иттриевой группы.

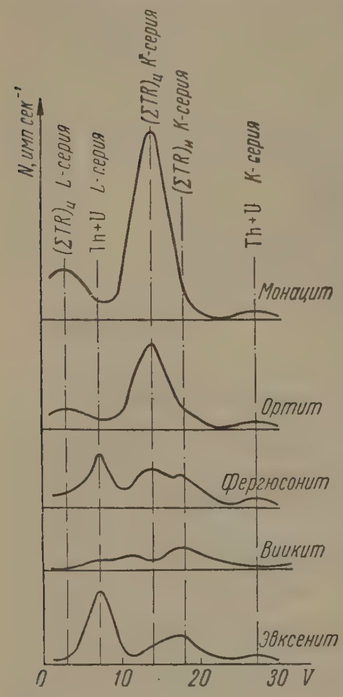


Рис. 11. Кривые аплитудного распределения импульсов от характеристического рентгеновского излучения различных минералов $(\Sigma TR)_ц$ — сумма редких земель цериевой группы; $(\Sigma TR)_и$ — сумма редких земель иттриевой группы

Минерал	$(\Sigma TR)_ц$	%
	ядерный генератор и сцинтилляционный спектрометр	рентгеновская трубка и кристалл-дифракционный метод
Монацит	65 ± 3	68 ± 3
Ортит	24 ± 1	26 ± 1
Неизвестный минерал	20 ± 1	22 ± 1

Для проведения всего анализа необходимо около 1 часа; причем большая часть этого времени идет на приготовление образца. Процесс измерения и обработки результатов продолжается не более 20 мин.

Компактность аппаратуры, отсутствие потребности в больших мощностях электроэнергии (энергия затрачивается только на питание электронно-счетной аппаратуры) делают этот метод пригодным для использования в полевых условиях.

ИГЕМ Академии наук СССР
ИМГРЭ Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Liden K., Starfelt N., Arkiv Fys., 7, *18*, 193 (1953).
2. Рейффел Л., Хамфриз Р. Ф., Сб. докладов иностранных ученых на международной конференции по мирному использованию атомной энергии «Применение радиоактивных изотопов в промышленности, медицине и сельском хозяйстве», стр. 113.— Изд. АН СССР, М., 1956.

3. Hughes H. K., Welczewski J. W., Anal. Chem., **26**, 1889 (1954).
4. Seaman W., Lawrence H. C., Craig H. C., Anal. Chem., **29**, 1631 (1957).
5. Reiffel L., Nucleonics, **13**, 3, 22 (1955).
6. Якубович А. Л., Разведка и охрана недр, *8*, 29 (1958).
7. Несмеянов Ан. Н., Лапицкий А. В., Руденко Н. П., Получение радиоактивных изотопов.— Госхимиздат, М., 1954.
8. Liden K., Starfelt N., Arkiv Fysik, **7**, *9*, 109 (1954).
9. Day P. P., Phys. Rev., **102**, *6*, 1572 (1956).
10. Нарбутт К. И., Беспалова Н. Д., Заводск. лаборатория, *5*, 617 (1958),
11. Нарбутт К. И., Баринский Р. Л., Смирнова И. С. Докл. АН СССР, **130**, 291 (1960).
12. West H. I., Meyerhof W. E., Hofstatter R., Phys. Rev., **81**. 141 (1951).
13. Kereiakes J. G., Kraft G. K., Nucleonics, **16**, *1*, 80 (1958).
14. Cooper P. I., Morton G. A., a. editors Nucleonics, Nucleonics, **14**, *4*, 46 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. М. СОЛОВЬЕВ и В. Н. ВЕРЦНЕР

ПРИБОР ДЛЯ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

Методика локального рентгеноспектрального анализа за последние годы начинает интенсивно развиваться применительно к исследованию химического состава в микрообластях разнообразных объектов.

С того времени, как в 1947 г. американский ученый Хильер [1] запатентовал метод рентгеноспектрального микроанализа, развитием этого метода занимаются в различных лабораториях мира. К настоящему времени приборы для проведения точечного рентгено-химического анализа созданы во Франции, Англии, США и Советском Союзе [2—6].

Разработанные приборы и установки можно разделить на две группы. К первой из них относятся приборы, предназначенные для исследования содержания различных элементов в выбранной «точке» объекта или изменения содержания элемента по образцу вдоль выбранного направления. Вторая группа приборов, используя принцип развертки электронного зонда по объекту, позволяет получать топографию распределения по поверхности объекта различных элементов.

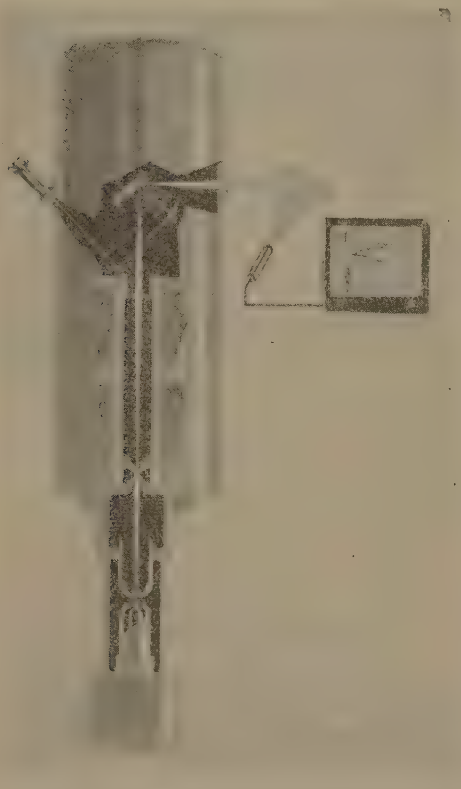


Рис. 1. Принципиальная схема прибора

С 1954 г. нами была начата работа по созданию аппаратуры для рентгеноспектрального микроанализа и по разработке методики исследования. Был осуществлен лабораторный макет рентгеновского микроанализатора [7, 8]. В этом макете были использованы основные электронно-оптические узлы электронного микроскопа, а также его вакуумная система и схема питания. На макете проводилась отработка электронной оптики, которая формирует электронный зонд рентгеновского спектрографа и регистрирующей системы. При помощи этого макета были проведены исследования химического состава различных фаз ряда металлических сплавов.

В 1956 г. был сконструирован и в начале 1959 г. изготовлен прибор для локального рентгеноспектрального анализа, находящийся сейчас в стадии лабораторных испытаний и отладки.

Осуществленный прибор сотоит из четырех основных частей: электронно-оптической системы, формирующей электронный зонд; рентгеновского спектрографа для разложения в спектр рентгеновского излучения, возбужденного в зоне образца диаметром 1—2 μ, регистрирующей схемы, предназначенной для записи рентгеновского спектра; оптической системы для визуального наблюдения за образцом и выбора зоны исследования.

Электроннооптическая система прибора состоит из электронной пушки и блока из двух электромагнитных линз (рис. 1). В качестве электронной пушки применена трехэлектродная пушка с отрицательным смещением на катодном цилиндре. Пушка обеспечивает получение минимального сечения пучка электронов в ней $20 \div 25\ \mu$ в диаметре. Форма электродов, их взаимное расположение и потенциал смещения подобраны такими, чтобы пушка работала в режиме, близком к режиму максимальной яркости.

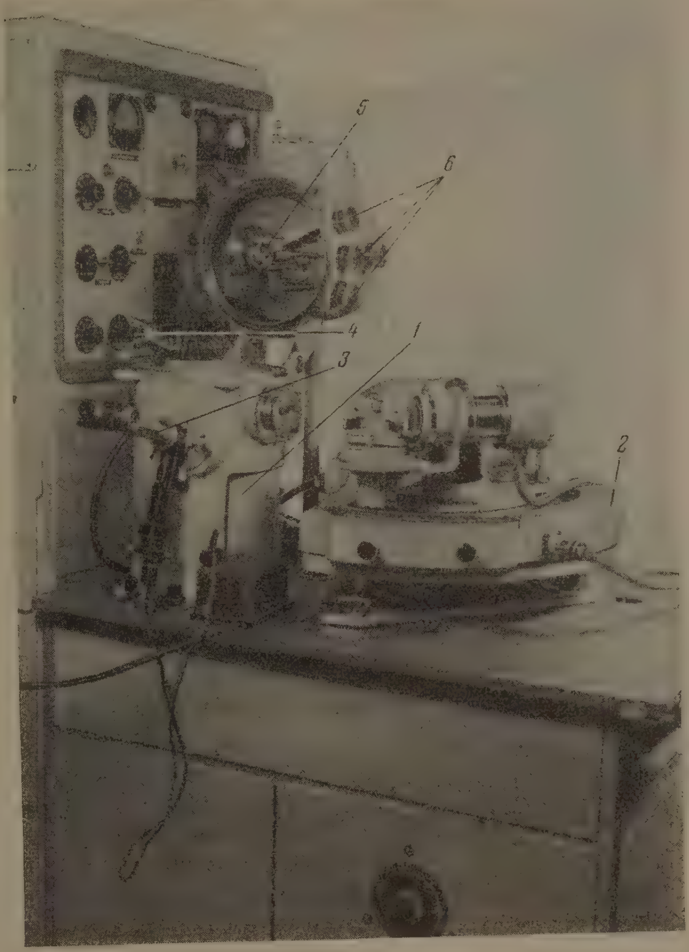


Рис. 2. Вид прибора с откинутой крышкой камеры образцов: *1* — блок электромагнитных линз; *2* — рентгеновский спектрограф; *3* — тубус светового микроскопа; *4* — микрообъектив с держателем в откинутом состоянии; *5* — столик образцов; *6* — рукоятки управления столиком

Две электромагнитные линзы служат для образования уменьшенного до $0{,}5 \div 1\ \mu$ в диаметре изображения источника электронов. Это изображение (электронный зонд) фокусируется на исследуемый образец, расположенный в камере образцов на специальном столике барабанного типа, позволяющем размещать на нем четыре образца. Взамен одного из образцов может быть помещен люминесцирующий кристалл, служащий для наблюдения за местом попадания пучка электронов и за формой зонда. В качестве такого кристалла использовался монокристалл высокого разрешения, не выгорающий при больших плотностях электронного тока.

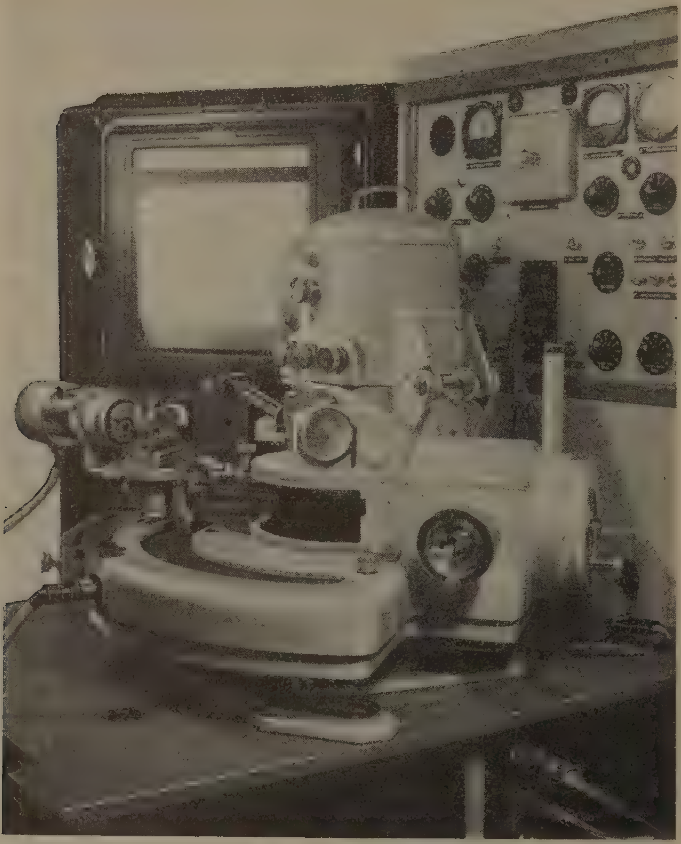


Рис. 3. Вид прибора с регистрационным блоком

Устройство предметного столика позволяет менять образцы, подлежащие исследованию, без нарушения вакуума (с помощью рукоятки, выведенной наружу), а также перемещать образец под пучком электронов в своей плоскости в двух взаимно перпендикулярных направлениях с точностью установки до 1 μ (с помощью двух других рукояток) (рис. 2). В одном из направлений образец, помимо перемещения от руки, может перемещаться от мотора через редуктор, имеющий пять скоростей.

Опыт работы на макете показал, что получение минимального электронного зонда на объекте лимитируется астигматизмом. Последний в основном обусловлен наличием загрязнений на пути пучка электронов, в частности образованием нагара на ограничивающих пучок диафрагмах. Поэтому для коррекции астигматизма прибор снабжен стигматором с вращающимся магнитным полем.

Точное совмещение места попадания пучка электронов на объект с центром поля зрения светового микроскопа простыми механическими перемещениями микрообъектива не всегда достижимо; поэтому на пути электронов помещают электромагнитную отклоняющую систему, позволяющую быстро проводить такое совмещение.

В камере образцов вмонтированы микрообъектив и два зеркала, являющиеся элементами светового микроскопа, который служит для рассматривания изучаемых объектов. Остальные детали микроскопа — тубус с окуляром и осветитель — находятся вне вакуума (рис. 2). Зеркально-линзовый микрообъектив, специально изготовленный для данного прибора, имеет увеличение 43 ×, численную апертуру 0,5 и рабочее расстояние 7 мм. Большое рабочее расстояние позволяет рассматривать во время исследования объект, расположенный под углом 45° к пучку электронов. Микроскоп дает возможность рассматривать поверхность изучаемых объектов в отраженном свете с увеличением до 500 ×.

На столе прибора располагается рентгеновский спектрограф (рис. 2, 3). Спектрограф состоит из основания, на котором расположены все основные его узлы, в том числе вращающаяся штанга, несущая на своем конце кристаллодержатель с кристаллом и узел крепления и вращения счетчика Гейгера, стеклянный лимб, жестко связанный со штангой, и оптическая система, проектирующая с увеличением шкалу лимба на матовый экран. Тут же находится редуктор, служащий для смены скоростей перемещения кристалла.

Кристалл и источник рентгеновых лучей находятся на окружности Роуланда радиусом 250 мм, центр окружности совпадает с центром вращения штанги, несущей кристалл. Спектрограф позволяет проводить исследования как по методу «на отражение», так и «на прохождение». Конструкция спектрографа осуществлена таким образом, что на основание спектрографа может быть установлена вакуумная спектрографическая приставка (рис. 4), дающая возможность проводить анализ на легкие элементы. В целом прибор позволяет проводить локальный рентгеноспектральный анализ на содержание элементов от магния до урана.

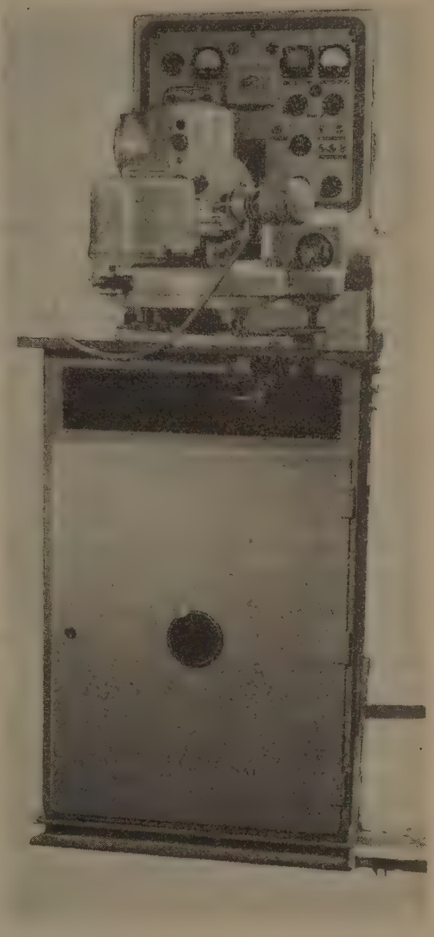


Рис. 4. Вид прибора с установленной вакуумной спектрографической приставкой

В качестве кристаллов-анализаторов используются изогнутые по радиусу 500 мм пластинки кварца (плоскость $1\bar{3}40$) при методе «на прохождение», плоскость (0001) при методе «на отражение» и слюды (плоскость (100)). Проведены также опыты с кристаллами LiF (200), которые можно использовать на всю невакуумную область рентгеновского спектра, пользуясь первым и вторым порядками отражения.

Регистрация рентгеновского излучения осуществляется при помощи счетчиков Гейгера. Значения интенсивности излучения могут отсчитываться либо по шкале прибора интегратора импульсов, либо при помощи электромеханического счетчика. Непрерывная запись спектра или изменений интенсивности какой-либо линии спектра осуществляется при помощи самопишущего электронного потенциометра.

Конструктивно прибор оформлен в виде двух блоков (рис. 3): в первом расположены электроннооптическая система, спектрограф, высоковольтная схема, схема питания линз и вакуумная система; во втором смонтированы все приборы регистрирующей схемы, а также стабилизатор напряжения.

Цитированная литература

1. Hillier J. Патент № 2, 418, 029, 25 марта 1947 г., США
2. Castaing R., Guinier A., Proceedings of the Conference on Electron Microscopy, Delft, 1949. Delft, 1950.
3. Castaing R., Guinier A., Spectrochemica Acta, **6**, 509 (1953).
4. Cosslett V. E., Duncumb P., Nature, **177**, 1172 (1956).
5. Birks L. S., Brooks E. J., Rev. Scient. Instr., **28**, 709 (1957).
6. Боровский И. Б., Ильин Н. П., Докл. АН СССР, **106**, 655 (1956).
7. Верцнер В. Н., Соловьев А М., Оптика и спектроскопия, 5, 83 (1958).
8. Соловьев А. М., Верцнер В. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 750 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. П. ИЛЬИН

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОГРАФ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА В МИКРООБЪЕМАХ ВЕЩЕСТВА

В настоящее время рентгеноспектральный метод исследования химического состава в микрообъемах вещества получает все более широкое распространение и вызывает практический интерес у исследователей, занимающихся различными проблемами, связанными с изучением строения твердого тела, особенно сплавов. Высокая локальность анализа, достигающая 2—3 μ, в сочетании с возможностью проводить количественный анализ на большинство элементов периодической системы Менделеева со средней чувствительностью 0,1%, дает этому методу большие преимущества перед другими методами локального химического анализа. Многие результаты, полученные при исследовании этим методом [1—3], не доступны другим методам физико-химического анализа. Обширность областей применения метода для решения разнообразных задач физики металлов и металловедения, технологии производства, обработки металлов и минералогии позволяет уже сейчас с уверенностью сказать, что этот метод будет столь же широко применяться в научно-исследовательских институтах и заводских лабораториях, как применяется, например, рентгеноструктурный анализ. Поэтому большое значение приобретает создание аппаратуры для рентгено-спектрального микроанализа, достаточно простой в изготовлении и надежной в работе. С учетом этих требований и с максимальным использованием узлов и блоков от установки РСАШ-2 [4] достаточно хорошо отработанных, модернизированных и испытанных при длительной эксплуатации опытного образца этой установки, разработана новая установка РСАШ-3ДС, позволяющая анализировать широкий диапазон элементов от магния ($Z = 12$) до урана ($Z = 92$) при локальности анализа около 2—3 μ и средней чувствительности 0,1%.

В установке РСАШ-3ДС целиком используется от РСАШ-2: электронно-оптическая система с объектной камерой и объектным столиком (микрофокусная рентгеновская трубка), все блоки питания, регистрационная колонка для ионизационной регистрации спектра, вакуумная система.

Принципиально и конструктивно новым является рентгеновский спектрограф. Для разложения излучения в спектр и фокусировки монохроматического пучка изогнутым кристаллом в спектрографе используется метод «на отражение», при котором исключается поглощение рентгеновского излучения пластинкой кристалла-анализатора. Соответственно меняется и кинематическая схема спектрографа. Неподвижная рентгеновская трубка и регистратор излучения располагаются по одну сторону от кристалла, симметрично относительно его радиуса кривизны. Кристалл перемещается по своему кругу фокусировки (кругу Роуланда) при одновременном перемещении регистратора по тому же кругу с удвоенной скоростью. При неподвижном расположении трубки на фокальной окружности кристалла такая кинематическая схема обеспечивает постоянное равенство углов падения и отражения, т. е. регистрацию в каждом положении кристалла вполне определенной длины волны, соответствующей условию Вульфа — Брэгга.

Очень большой интервал длин волн (0,7 ÷ 10 Å) практически не может быть перекрыт при работе на одном монокристалле. Поэтому в данной конструкции спектрографа предусмотрены три монокристалла, причем для упрощения конструкции был выбран один рабочий интервал углов скольжения от 20 до 40° для всех кристаллов. На кристалле кварца с отражающими плоскостями $(13\bar{4}0)$ и постоянной решетки $d = 1{,}174$ Å регистрируется спектр с длиной волны от 0,7 до 1,5 Å. На кристалле кварца с отражающими плоскостями $(10\bar{1}0)$ и с постоянной решетки $d = 4{,}245$ Å регистрируется спектр в области длин волн от 1,4 до 5,4 Å. Диапазон длин волн до 10 Å регистрируется на кристалле слюды с ориентировкой отражающих плоскостей (001) и постоянной решетки $d = 9{,}928$ Å. Эти три кристалла обеспечивают регистрацию всех элементов, начиная с магния ($Z = 12$) до урана ($Z = 92$) по K- и L-серии рентгеновского спектра в первом или более высоких порядках отражения.

Применение метода «на отражение» без создания вакуума на всем пути рентгеновского пучка от трубки до счетчика не дает еще возможности анализировать с достаточной чувствительностью излучение с длиной волны более 2,5 Å. В обычных вакуумных спектрографах вакуум создается во всем объеме спектрографа, включая кинематическую систему и регистратор излучения, причем этот объем достигает нескольких десятков, даже сотни литров, и для его откачки необходимо применять мощные высоковакуумные насосы или создавать в спектрографе раздельный от рентгеновской трубки форвакуум, что в свою очередь приводит к необходимости ставить для раздела вакуума фольги, которые дополнительно поглощают мягкое излучение.

В спектрографе РСАШ-ЗДС осуществлено новое решение конструкции вакуумного рентгеновского спектрографа, которое заключается в том, что общий высокий вакуум создается только в рентгеновской трубке и непосредственно по ходу рентгеновского пучка от анода до регистратора излучения. Все узлы кинематической системы и регистрации вынесены из вакуумного объема и располагаются на воздухе. Локализация вакуума достигнута благодаря применению гибких и подвижных вакуум-проводов, в которых проходит рентгеновский пучок и которые соединяют камеру кристаллодержателя с объектной камерой рентгеновской трубки и с регистратором излучения. Вакуумпроводы представляют собой гирлянды металлических сильфонов, которые допускают 2÷2,5-кратное изменение своей длины и необходимый изгиб. Их вакуумное уплотнение осуществляется при помощи фланцев и вакуумной резины. Благодаря всестороннему внешнему сжатию под действием атмосферного давления гирлянды сильфонов имеют всегда наименьшую длину и в любом положении узлов кинематики располагаются по хорде кинематической окружности, т. е. по ходу рентгеновского пучка. При выбранном рабочем интервале углов скольжения гирлянды, кроме растяжения или сжатия, поворачиваются относительно среднего положения на угол 10°; этот поворот гирлянд обеспечивается изгибом крайних сильфонов на протяжении 3—4 гофр.

В камере кристаллодержателя устанавливаются два кристалла, изогнутых по радиусу 550 мм, которые могут перемещаться в камере под вакуумом вдоль радиуса изгиба и поворачиваться относительно своей вертикальной оси, обеспечивая необходимую юстировку кристаллов. Третий кристалл — кристалл слюды, на котором анализируется несколько легких элементов, является съемным и устанавливается заранее сфокусированным в своем кристаллодержателе вместо одного из кристаллов кварца.

Регистратор излучения — торцовый гейгеровский счетчик вводится в вакуумный объем только передней торцовой частью, которая устанавливается во фланце вакуум-провода и уплотняется в нем пицеином. Вся остальная часть корпуса счетчика с выходными контактами и подведенными проводами питания находится в защитном кожухе вне вакуума. Смена счетчиков для различных областей длин волн производится вместе с фланцами. Общий объем вакуумной системы такого спектрографа составляет около 0,5 л, что позволяет объединить его с вакуумной системой микрофокусной рентгеновской трубки без разделения фольгой входного окна и без замены системы откачки (насосы ЦВЛ-100 и ВН-461).

Принципиальная схема спектрографа изображена на рис. 1.

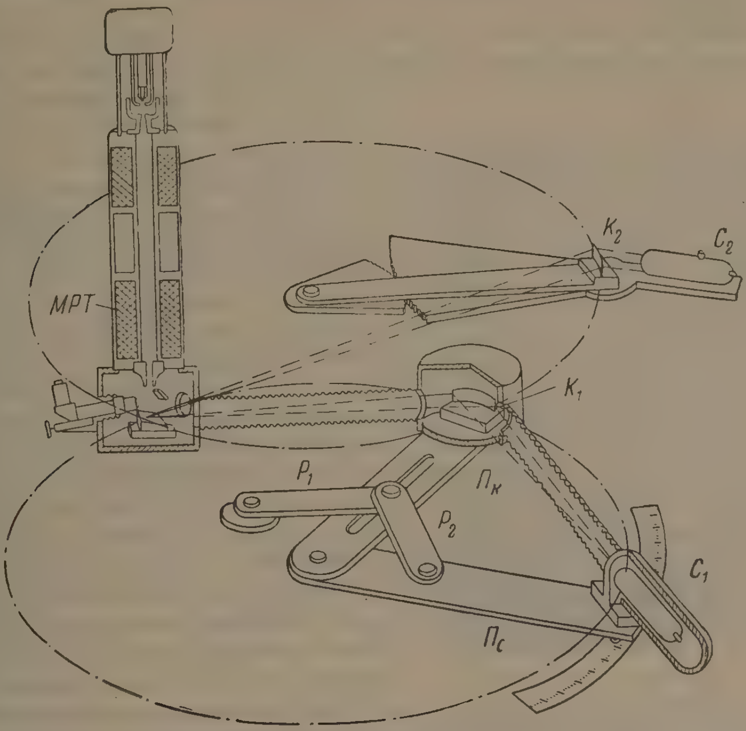


Рис. 1. Схема установки РСАШ-3ДС: *МРТ*—микрофокусная рентгеновская трубка; K_1 — сменные кристаллы длинноволнового спектрографа; K_2 — кристалл коротковолнового спектрографа; C_1 и C_2 — счетчики рентгеновского излучения; $П_к$, $П_с$, P_1 и P_2 — узлы кинематики длинноволнового спектрографа

Кинематическая система спектрографа сконструирована с учетом того, что сильфонные вакуум-проводы испытывают внешнее атмосферное давление. Поэтому необходимо иметь достаточно жесткую конструкцию кинематики. Основой кинематики* являются два массивных плеча, вращающихся вокруг одного центра, установленного в центре круга Роуланда на расстоянии 275 мм от оси электронно-оптической колонны.

Одно плечо ($П_к$ на рис. 1) несет на себе камеру кристаллодержателей, другое ($П_с$) — камеру счетчика. Плечо $П_с$ жестко связано с червячной парой, которая передает вращение от редуктора. Движение плеча осуществляется от мотора или вручную. Для синхронного движения обоих плеч они связаны рычажной тягой P_1 — P_2. Два разных по длине рычага имеют одну общую ось вращения на каретке, перемещающейся вдоль плеча кристаллодержателя. Вторые концы рычагов помещены на осях вращения, укрепленных симметрично относительно плеча $П_к$: внутри круга Роуланда P_1 и на плече счетчика P_2. Такого типа циркульный механизм обеспечивает синхронное движение плеч $П_к$ и $П_с$ с необходимым соотношением скоростей 1 : 2. Чтобы ось счетчика совпадала с осью монохроматического пучка при любом угле отражения, камера счетчика со щелью поворачивается на нужный угол при помощи штанги, соединяющей камеру счетчика с центральной вертикальной осью кристаллодержателя. В конструкции узлов кинематики предусмотрены необходимые перемещения для установки и юстировки трубки, кристаллов и щели счетчика на круге Роуланда. Общий вид рентгеновского спектрографа РСАШ-3ДС дан на рис. 2.

---

* Конструкция кинематики спектрографа разрабатывалась совместно с инженером-конструктором И. М. Могилевским.

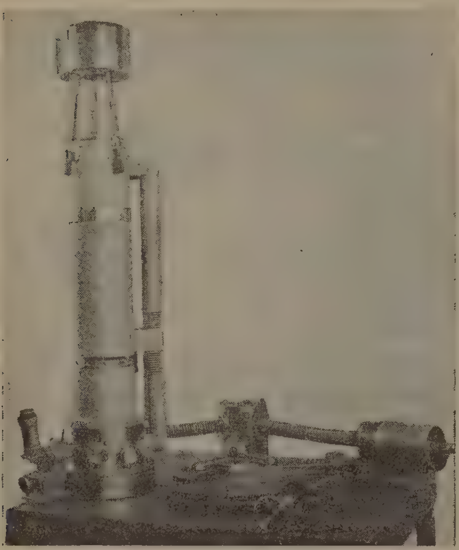


Рис. 2. Общий вид спектрографа РСАШ-3ДС с микрофокусной рентгеновской трубкой.

Компактность вакуумного спектрографа в установке РСАШ-3ДС и его удобное расположение относительно объектной камеры позволяет вывести из рентгеновской трубки второй рентгеновский пучок и направить его на несложную по конструкции рентгено-спектральную приставку, представляющую собой коротковолновой рентгеновский спектрограф, работающий по методу Дю Монда «на прохождение» (кристалл K_2 и счетчик C_2 на рис. 1). На спектрографе регистрируется спектр с длиной волны от 0,7 до 2,0 Å, т. е. около 40 тяжелых элементов, которые анализируются на установке РСАШ-2. Эти элементы можно одновременно регистрировать по двум каналам на коротковолновом и длинноволновом спектрографах, что дает большие преимущества при исследовании распределения элементов по шлифу, когда при однократном прохождении электронного пучка по определенному участку шлифа регистрируются одновременно два элемента и записываются кривые их распределения. Это представляет наибольший интерес при исследовании взаимной диффузии. Большие интервалы регистрируемых на обоих спектрографах элементов позволяют практически при любой композиции сплавов проводить анализ одновременно по двум каналам и широко варьировать методику исследований. Наличие двух спектрографов, одновременно работающих от одной рентгеновской трубки, позволяет выбрать наиболее выгодные режимы работы и аналитические линии для регистрации тяжелых элементов, дающих коротковолновой характеристический рентгеновский спектр.

Размещение регистраторов излучения в обоих спктрографах вне вакуума удобно для проведения экспериментов по выбору наиболее эффективных регистраторов интенсивности рентгеновского спектра, в частности для замены счетчиков фотоэлектронными умножителями с кристаллофосфорами или вторично-электронных повторителей без каких-либо изменений конструкции спектрографа, что является предпосылкой для дальнейшей работы по увеличению чувствительности анализа рентгеноспектральным методом.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Боровский И. Б., Ильин Н. П., Лосева Л. Е., Марчукова И. Д., Деев А. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1415 (1957).
2. Явнель А. А., Боровский И. Б., Ильин Н. П., Марчукова И. Д., Докл. АН СССР, **123**, *2*, 256 (1958).
3. Боровский И. Б., Ильин Н. П., Лосева Л. Е., Марчукова И. Д., Сб. Научные исследования ИМЕТ АН СССР в 1957 г., Изд. АН СССР, 1958.
4. Боровский И. Б., Ильин Н. П., Заводск. лаборатория, *10*, 1234 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Р. РОТТЕР и М. КЛАПУХ

О СОЗДАНИИ ПЕРВОГО АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТОГРАФА В ЧЕХОСЛОВАКИИ

Четыре года назад в нашем институте начата разработка автоматического рентгеновского спектрографа, основанного на принципе вторичной эмиссии. Этот рентгеновский спектрограф с вспомогательными приборами встроен в особый оперативный стол (рис. 1).

Собственно спектрометр (рис. 2) устроен по способу, который уже ранее реализовал Блохин [1], т. е. образец, кристалл и детектор находятся на периферии фокусирующей окружности постоянного радиуса. Такое устройство обеспечивает, как известно, точное выполнение фокусировки для произвольной длины волны рентгеновского спектра, как это теоретически обосновано еще Иоганном [2]. Радиус фокусирующей окружности был выбран в 200 мм. В качестве кристалла временно применяется кварц, сошлифованный в виде пластинки толщиной 0,2 мм вдоль плоскости $(13\bar{4}0)$. Кристалл упруго изогнут так, чтобы его радиус кривизны был в два раза больше радиуса фокусирующей окружности. В качестве детектора применяется счетчик Гейгера английской фирмы Муллард типа МХ 118, весьма чувствительный в диапазоне длин волн, используемом в приборе.

Весь спектрометр собран на массивной стальной доске, которая укреплена на верхней доске оперативного стола. Движение детектора, кристалла и вторичного излучателя связано так, что нормаль к касательной к поверхности кристалла всегда делит пополам угол, образуемый падающим и отраженным от кристалла лучами. Два рычага, соединяющие кристалл с вторичным излучателем и детектором, обеспечивают условие, при котором падающий пучок при движении всего механизма непрерывно следует за кристаллом, а отраженный пучок всегда направлен в щель регистратора. С главным плечом, которое несет на себе счетчик Гейгера, прочно связана общей осью точно разделенная круговая шкала, выгравированная на серебре; шкала проектируется при помощи простой оптической системы на матовый экран, встроенный в панель управления прибора. Шкала помещена в герметически закрытой коробке для защиты от пыли и воздействия окружающего воздуха.

Прибор полностью механизирован (возможна, например, механическая смена образца во вторичном излучателе) при помощи специальной револьверной головки (с 12 сменными образцами). Номер образца, находящегося в рабочем положении, фиксируется одновременно на панели управления прибора.

Подъем рентгеновской трубки при смене кюветы с образцом механизирован. С автоматическим перемещением рентгеновской трубки связано также автоматическое закрытие ее окошечка. Таким образом, обслуживающий персонал практически не подвергается действию первичного пучка.

Все устройство может перемещаться как в направлении увеличивающихся, так и уменьшающихся углов отражения с двумя угловыми скоростями: малой (аналитической) и большой (употребляемой для установки системы вблизи измеряемой спектральной линии).

Счетчик Гейгера с первым каскадом усиления может быть переключен одним нажатием переключателя на интегратор, применяемый при качественном анализе, или на десятичную пересчетную схему, которая употребляется при точном измерении интенсивности спектральной линии.

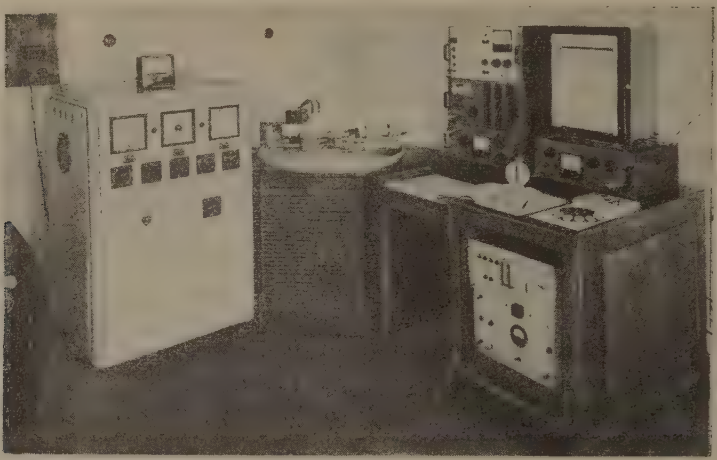


Рис. 1

Ввиду того что при конструировании прибора мы имели в виду также и его автоматизацию, спектрометр с кристаллом, помещенным в центре основной окружности, показался нам недостаточно выгодным: при управлении на расстоянии он бы требовал более сложного механического устройства. Поэтому мы и использовали спектрометр с периферийным положением кристалла, несмотря на то, что в отношении поглощения лучей в воздухе он является менее выгодным, чем спектрометр с кристаллом, помещенным в центре. Невыгоды, вытекающие из настоящего обстоятельства, при работе с большими длинами волн можно устранить, использовав подходящие кристаллы, которые существенно уменьшают путь падающего и отраженного луча.

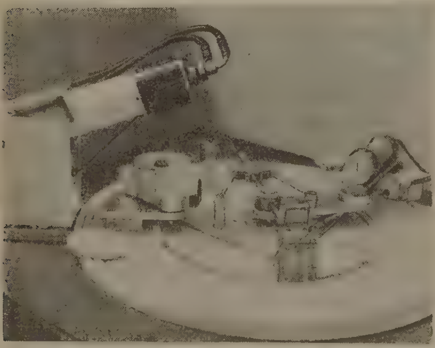


Рис. 2

При разработке схемы автоматизации прибора большое значение имели измерения, посвященные изучению величины средней процентной ошибки при проведении некоторых операций на нашем спектрографе.

Приводим процентные ошибки для некоторых операций, имеющих значение при выборе подходящего автоматического процесса измерения. В отличие от количественного рентгеноспектрального анализа, который не производился автоматически и при котором интенсивность спектральной линии выражалась числом импульсов десятичной пересчетной схемы за определенное время, при автоматическом рентгеновском анализе более выгодно выражать интенсивность спектральной линии временем, в течение которого пересчетная схема отсчитает заранее заданное число импульсов. Автоматизация количественного рентгеновского анализа подразумевает автоматическое проведение следующих трех операций:

1) отсчет и запись времени, необходимого для подсчета заранее выбранного числа импульсов;

Таблица 1

Ошибки при различных операциях

Причина ошибки	Абсолютная величина относительной ошибки, %
Подъем рентгеновской трубки	0,44
Неустойчивость прибора	0,23
Поворот определенной части несущей кюветы с препаратом в освещенное положение	0,20
Последовательное поворачивание разных частей несущей кюветы в освещенное положение	0,61
Измерение интенсивности спектральных линий (вначале промеряются все максимумы, а затем фон, соответствующий каждой линии)	0,16
Измерение интенсивности спектральных линий (одновременные измерения максимумов и соответствующего фона)	0,27
Установка на максимум спектральной линии всегда с одного и того же направления	0,07
Установка на максимум спектральной линии попеременно из обоих направлений	0,88
Наполнение кювет без взвешивания или отмеривания образца	0,32
Ошибка, обусловленная экспозицией (при интенсивности 7 000 имп/мин):	
30 сек	1,06
1 мин	0,96
3 мин	0,63
10 мин	0,94

2) поворот на 30° несущей кюветы с проанализированным образцом и установка соседнего образца в рабочее положение;

3) после промера 12 образцов выключение автоматического устройства и оповещение об окончании автоматического измерения.

В перечень автоматически выполненных операций не была включена наводка на спектральную линию, так как ручная наводка гораздо точнее. При большом интервале времени, которого требует промер всех 12 образцов, мы полагаем, что автоматическая наводка на максимум спектральной линии была бы излишней роскошью.

Изготовленные автоматические устройства включают следующие элементы:

1) центральный механизм управления (производит автоматическое управление отдельными операциями);

2) счетчик импульсов (производит измерение каждой тысячи импульсов десятичной пересчетной схемы до заранее заданного количества);

3) таймер (позволяет простым нажимом соответствующей кнопки заранее избрать подходящее количество импульсов: 1000, 2000, 5000 или 8000, и выключает счетчик импульсов по достижении заданного числа импульсов);

4) автоматический регистратор (производит автоматическую запись относительного времени в начале и в конце измерений заранее заданного числа импульсов; печатание числовых значений производится на движущуюся бумажную ленту);

5) индикатор образцов (производит подсчет и индицирование промеренных образцов, выключает автоматический механизм по окончании цикла измерений и сигнализирует об окончании измерения);

6) десятичная пересчетная схема (производит измерение импульсов счетчика Гейгера и передает каждый тысячный импульс счетчику импульсов; мы использовали серийное изделие фирмы Тесла, Брно);

7) автоматическое устройство для смены образцов (под действием им-

пульса механизма управления производит автоматическую циклическую перемену образцов).

Наряду с автоматизацией процесса измерения интенсивности произвольной спектральной линии, что является, собственно, автоматизацией количественного анализа, в приборе имеется и автоматическое устройство для проведения количественного анализа с двумя спектральными линиями. На приборе можно производить также плавную запись рентгеновского спектра с использованием интегратора и миллиамперметра. На данном приборе при использовании кристалла кварца (плоскость $(13\bar{4}0)$) можно вести анализ элементов от кобальта до иттрия по K-серии и от гафния до урана по L-серии. По L-серии можно анализировать также и группу трансурановых элементов, как мы могли убедиться промером некоторых линий плутония и америция.

Из большого числа измерений, которые мы провели на этом приборе, приведем здесь только две серии измерений, из которых одна (табл. 2)

Таблица 2

Количественное рентгеноспектральное определение меди в свинцово-медных концентратах *

№ образца	Максимум, имп. средн.	Фон, имп., средн.	Интенсивность, имп.	% Cu по данным анализа		Разница
				рентгеноспектрального	химического	
224	2074	462	1612	11,7	11,0	0,7
227	2092	493	1599	Стандарт I	11,70	—
230	1760	469	1291	10,0	10,0	0,0
233	1611	464	1147	Стандарт II	9,26	—
236	1721	433	1288	10,0	9,8	0,2

---

* Образец возбуждается Mo-излучением при 40 kV и 20 mA. Время измерений 3 мин. Максимум спектральной линии $\mathrm{Cu}K_{\alpha_1}$ при 40°40′, фон при 40°00′ для каждого образца. Измерения не автоматизированы.

Таблица 3

Автоматическое количественное рентгеноспектральное определение меди в свинцово-медных концентратах *

№ образца	Время для отсчета заданных 1000 импульсов, сек средн.	Количество импульсов за 100 сек	% Cu по данным анализа		Разница
			рентгеноспектрального	химического	
1	32	3125	Стандарт I	21,5	—
2	34	2941	20,2	19,9	0,3
3	80,5	1242	7,6	7,6	0,0
4	179,5	557	Стандарт II	2,5	—
5	37,5	2667	18,3	18,6	0,3

---

* Образец возбуждается Mo-излучением при 40 kV и 20 mA. Измерен только максимум спектральной линии $\mathrm{Cu}\,K_{\alpha_1}$ при 40°40′.

представляет собой определение меди в свинцово-медном концентрате из Золотых Гор при непрерывном обслуживании прибора работником, а другая — определение меди в других концентратах из той же местности, но с использованием автоматического устройства для промера интенсивности спектральных линий (табл. 3).

Сравнение полученных результатов приводит к выводу, что автоматически произведенные измерения более точны, чем измерения, проведенные работником, и что время, необходимое для проведения одного автоматического анализа, значительно короче. При наличии некоторого опыта можно один анализ из серии 12 образцов, при проведении его работником, провести в течение 20—25 мин, а один автоматический анализ с не меньшей точностью — в течение 10 мин. В приведенном интервале времени в обоих случаях принято во внимание повторение всех измерений.

Опытные измерения, произведенные в нашем институте, показали, что автоматизация рентгеноспектральных анализов возможна и что она способна заменить обыкновенный химический анализ во многих отраслях промышленности с большим экономическим эффектом. Описанный выше автоматический рентгеновский спектрограф включен в план серийного промышленного производства на н. п. Хирана в Модржанах под Прагой.

Институт исследования руд
Чехословакия

Цитированная литература

1. Блохин М. А., Заводск. лаборатори, 16, 181 (1950).
2. Johann H. H., Z. Phys., 60, 185 (1931).
3. Rotter R., Klapuch M., Vyvoj roentgenového spectrografu pro sékundarni emisi k analyse rudnich minerálu.
4. Rotter R., Klapuch M., Výzkum automatisace rtg. spectrografu a jeho aplikace v praxi, automatisace kvantitativni analysy.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. А. ДИЦМАН

ОТРАЖЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ ИЗОГНУТОГО КРИСТАЛЛА ПРИ МИКРОФОКУСНОМ ИСТОЧНИКЕ

Развитие микрофокусной рентгеновской спектроскопии для анализа химического состава в микрообъеме вещества [1] и изучения тонкой структуры рентгеновских спектров [2] требует специального исследования особенностей отражения излучения от изогнутого кристалла при микроисточнике. Значительное число работ, посвященное геометрической теории фокусировки излучения изогнутыми кристаллами в рентгеновских спектрографах, ограничивается рассмотрением условий фокусировки в плоскости круга Роуланда. Иоганссоном рассмотрен случай пространственной фокусировки в предложенном им методе для случая широкого фокусного пятна рентгеновской трубки [3]. В настоящей работе проведено теоретическое и экспериментальное исследование отражения рентгеновского излучения от изогнутого кристалла при микроисточнике.

Рассмотрим условия отражения для луча, падающего из точечного источника F (рис. 1) на круге радиуса $R/2$ в произвольную точку P кристалла, изогнутого по цилиндрической поверхности радиуса R (метод Капицы — Иоганна). Точку P будем описывать ее координатами в плоскости кристалла l и h. Обозначим угол скольжения луча в точке P_1 кристалла и касательной к кругу Роуланда через ϑ_0. Тогда угол ϑ_x скольжения луча FP в точке P может быть найден из следующих геометрических соотношений (рис. 1, *а* и *б*):

$$\sin\vartheta_x = \frac{FM}{FP} = \frac{FP_2}{FP}\sin(\vartheta_0+\varphi) = \sin(\vartheta_0+\varphi)\left(1-\frac{h^2}{2PF^2}\right);$$

$$FP_2 = \sqrt{FP^2+h^2} \approx FP\left(1-\frac{h^2}{2FP^2}\right).$$

Обычно в рентгеновских спектрографах $l, h \ll R$ и $FP \approx R\sin\vartheta_0$. Используя известное выражение для геометрического расширения спектральных линий [4], определим угол φ:

$$\varphi = \frac{FK}{FP} = \frac{l^2}{2R^2}\operatorname{ctg}\vartheta_0,$$

так как

$$FK = \frac{l^2}{2R}\operatorname{ctg}\vartheta_0\sin\vartheta_0.$$

После подстановки полученного выражения и простых преобразований для искомого угла окончательно получим

$$\sin\vartheta_x = \sin\vartheta_0 + \frac{l^2}{2R^2}\operatorname{ctg}\vartheta_0\cos\vartheta_0 - \frac{h^2}{2R^2\sin\vartheta_0} \qquad (1)$$

Определим геометрическое место точек одинакового угла скольжения ϑ_0 лучей на поверхности кристалла; для этого, полагая $\vartheta_x = \vartheta_0$, получим

$$h = l\cos\vartheta_0. \qquad (2)$$

Последнее выражение определяет точки поверхности идеального кристалла *, отражающие при точечном источнике монохроматическое излучение λ_0 (соответствующее по условию Вульфа — Брэгга углу скольжения ϑ_0). Из (1) следует также, что условие (2) разделяет поверхность кристалла на области, в которых углы скольжения лучей будут больше и меньше ϑ_0. Эти области отразят, соответственно, длины волн, большие и меньшие, чем λ_0 (рис. 2).

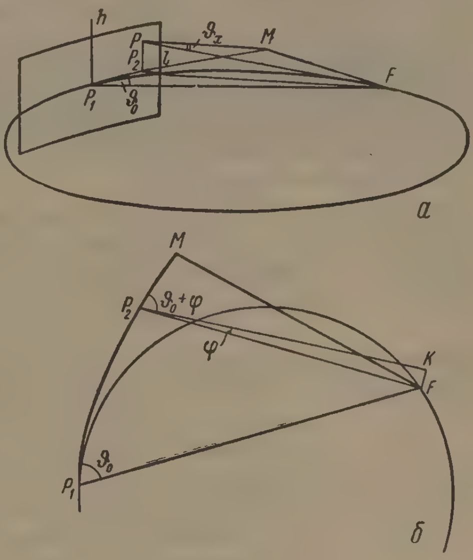


Рис. 1

Найдем часть поверхности реального кристалла (кристалла, имеющего ширину кривой отражения δ для рассматриваемой длины волны), отражающей монохроматическое излучение при источнике диаметра d. Излучение будет отражаться теми точками поверхности кристалла, для которых выполнены как геометрические условия отражения для лучей, падающих из всех точек источника, так и условия отражения, возникающие из-за конечной ширины кривой отражения кристалла. Последнее имеет место в том случае, когда угол падения луча λ_0 в рассматриваемую точку оличается от ϑ_0 не более чем на $\delta/2$. Из источника диаметра d в точку P кристалла излучение падает в угловом интервале:

$$\vartheta_x + \frac{d}{2R\sin\vartheta_0}\,, \quad \vartheta_x - \frac{d}{2R\sin\vartheta_0}\,.$$

Излучение отразится от этой точки, если для угла ϑ_x будет выполнено соотношение

$$\vartheta_x - \vartheta_0 = \Delta\vartheta \leqslant \frac{d}{2R\sin\vartheta_0} + \frac{\delta}{2}\,; \qquad (3)$$

из выражения (1) имеем

$$\Delta\vartheta = \frac{l^2}{2R^2}\operatorname{ctg}\vartheta_0 - \frac{h^2}{R^2\sin 2\vartheta_0}\,.$$

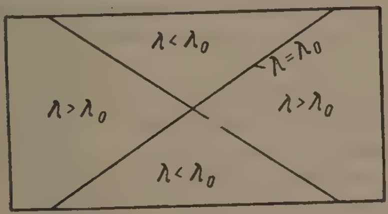


Рис. 2

Случаю равенства в [3] соответствует условие отражения от точек поверхности кристалла, ограничивающих область, отражающую излучение. После подстановки в (3) и преобразований для этих точек получим

$$h^2 = l^2\cos^2\vartheta_0 \pm \left(Rd\cos\vartheta_0 + \frac{R^2}{2}\,\delta\sin 2\vartheta_0\right).$$

Вид этой области представлен на рис. 4. При рассмотрении условий отражения для интервала излучения $\Delta\lambda$ получается аналогичный вид области, отражающей излучение.

При исследовании тонкой структуры рентгеновских спектров на микрофокусном спектрографе основным фактором, определяющим разрешающую способность такого прибора, является правильный выбор величины рабочей поверхности кристалла при заданном радиусе его изгиба,

---

* Кристалл, отражающий монохроматическое излучение при точном выполнении условия Вульфа — Брэгга.

размере источника и области длин волн. Как было показано [2], при малых размерах рабочей поверхности кристалла и микроисточника (2—3 *мм* и $\sim 10\ \mu$, соответственно, для области длин волн ~ 2 Å) из исследуемого спектрального интервала (эмиссионная линия) условиями отражения выделяется монохроматический пучок лучей. Разлагая исследуемый спектральный интервал на такие пучки изменением условий отражения излучения (перемещение кристалла по кругу Роуланда) и регистрируя их интенсивность, можно воспроизвести распределение интенсивности излучения в изучаемой области спектра. Разрешающая способность микрофокусного спектрографа определяется монохроматичностью отражаемого пучка лучей и соответствует разрешающей способности обычных рентгеноспектральных приборов.

Оценим монохроматичность излучения, отражаемого кристаллом размером hl. Из (3) и (5) следует, что минимальный угол для излучения отражаемого точкой $l = 0$ будет

$$\vartheta_{\min} = \vartheta_0 - \left(\frac{d}{2R\sin\vartheta_0} + \frac{h^2}{R^2\sin 2\vartheta_0} + \frac{\delta}{2}\right).$$

Аналогично максимальный угол для излучения, отражаемого точкой $h = 0$, равен

$$\vartheta_{\max} = \vartheta_0 + \frac{d}{2R\sin\vartheta_0} + \frac{l^2}{2R^2}\operatorname{ctg}\vartheta_0 + \frac{\delta}{2};$$

тогда полный угловой интервал излучения, отражаемого данной поверхностью кристалла, определится как

$$\vartheta_{\max} - \vartheta_{\min} = \frac{l^2}{2R^2}\operatorname{ctg}\vartheta_0 + \frac{h^2}{R^2\sin 2\vartheta_0} + \frac{d}{R\sin\vartheta_0} + \delta.$$

Используя условие Вульфа — Брэгга, легко получить

$$\Delta\lambda = \lambda\operatorname{ctg}\vartheta\cdot\Delta\vartheta,$$

где $\Delta\vartheta$ — полный угловой интервал отражаемого излучения. Для интервала излучения $\Delta\lambda$, отраженного от рассматриваемой поверхности кристалла, окончательно получаем

$$\Delta\lambda = \lambda\operatorname{ctg}\vartheta_0\left(\frac{l^2}{2R^2}\operatorname{ctg}\vartheta_0 + \frac{h^2}{R^2\sin 2\vartheta_0} + \frac{d}{R\sin\vartheta_0} + \delta\right). \tag{4}$$

Выбором соответствующих значений параметров прибора для заданной области длин волн можно получить пучок лучей монохроматичности $\sim 10^{-2}$ XE.

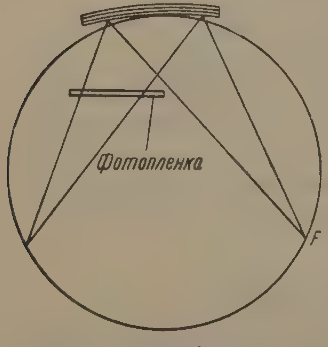


Рис. 3

В приведенных выше расчетах рассматривались условия отражения излучения от поверхности кристалла, касательной к кругу Роуланда. Геометрически условия отражения излучения для внутренних плоскостей несколько изменяются.

Экспериментальное исследование особенностей отражения излучения от изогнутого кристалла проводилось для метода фокусировки по Капице — Иоганну на микрофокусном рентгеновском спектрографе [2]. Использовался кристалл кварца (плоскость $(10\bar{1}0)$), радиус изгиба 500 мм и источник излучения 10—20 μ). На фотопленке, расположенной в непосредственной близости от кристалла (рис. 3), воспроизводилась поверхность кристалла, отражающая исследуемую линию рентгеновского спектра. На рис. 4 приведены результаты исследования отражения линии Fe-K_{α_1}. Полученные результаты хорошо согласуются с приведенными выше расчетами. Крестообразной форме отражающей области кристалла соответствует такое его положение на круге Роуланда, когда для центральной части кристалла выполнено условие отражения K_{α_1}-излучения. При смещении кристалла из этого положения отражающая область перемещается по поверхности кристалла. Смещение кристалла по направлению к источнику по кругу Роуланда (рис. 4, *а* и *б*) перемещает область отражения K_{α_1}-линии в участки $\lambda > \lambda_0$ (рис. 2), так как длина волны излучения, отраженного от центральной части кристалла, меньше исследуемой. При удалении кристалла от источника (рис. 4, *в* и *г*) условия отражения линии K_{α_1} выполняются в областях $\lambda < \lambda_0$.

Из полученных результатов следует, что при микроисточнике излучения, помещенном на круге фокусировки изогнутого по методу Капицы — Иоганна кристалла, линия рентгеновского спектра отражается частью поверхности кристалла сложной конфигурации.

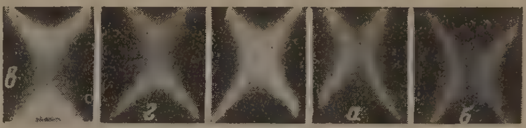


Рис. 4

При проведении анализа химического состава в микрообъемах вещества оптимальным нужно считать выбор рабочей поверхности кристалла крестообразной формы. Размеры и угловая зависимость этой области могут быть оценены по (2) и (4). Дальнейшее увеличение рабочей поверхности кристалла ведет к понижению чувствительности прибора.

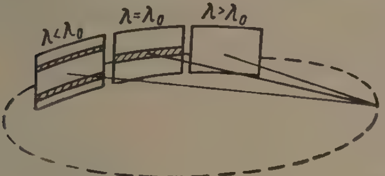


Рис. 5

Характер отражения в случае фокусировки излучения по Иоганссону при микроисточнике представлен на рис. 5. При этом выражение (1), полученное для метода Капицы — Иоганна, переходит в аналогичное выражение для метода Иоганссона, если в (1) положить $l = 0$.

Полученные результаты могут быть также использованы при уточнении вопросов, связанных с разрешающей способностью и характером искажений, вносимых кристаллом в широкофокусных рентгеновских спектрографах. Очевидно, что изображение линии рентгеновского спектра, получаемое на круге Роуланда, сформированное из монохроматических пучков при малой рабочей поверхности кристалла, будет содержать меньше искажений, чем то же изображение, сформированное из немонохроматических пучков при большой действующей поверхности кристалла. Выяснение вопроса об оптимальном выборе рабочей поверхности кристалла требует самостоятельного исследования.

В заключение автор выражает благодарность И. Б. Боровскому за ценные указания при выполнении данной работы и дискуссию.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Боровский И. Б. Сб. Проблемы металлургии, Акад. И. П. Бардину к 70-летию.— Изд. АН СССР. М.— Л., 1953; Боровский И. Б., Ильин Н. П., Докл. АН СССР, **106**, 655 (1953); Castaing R., Guinier A., Anal. Chem., 25, *5*, 724 (1953).
2. Боровский И. Б., Дицман С. А., Докл. АН СССР, **124**, 1042 (1959).
3. Johansson T., Z. Phys., **82**, 507 (1933).
4. Боровский И. Б., Блохин М. А. Рентгено-спектральный анализ.— ГОНТИ, 1939.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. Я. НИКИФОРОВ

ОПТИМАЛЬНОЕ ИСПРАВЛЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ НА ДИСПЕРСИОННОЕ ИСКАЖЕНИЕ

Рентгеновский спектр, полученный при дисперсионном искажении, может быть представлен в виде суммы истинной кривой спектра $\varphi(x)$, систематических ошибок $r(x)$, возникших в результате искажения, и случайных ошибок эксперимента Δf, т. е.

$$f(x) = \varphi(x) + r(x) + \Delta f(x). \tag{1}$$

Истинная форма $\varphi(x)$ находится путем решения интегрального уравнения:

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(t) \gamma \, dt / [(t-x)^2 + \gamma^2], \tag{2}$$

где γ — полуширина дисперсионной кривой искажения. Решение по методу последовательных приближений имеет вид

$$\varphi_n(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \Phi_n(t-x) \, dt,$$

где $\Phi_n(x)$ — найденная в n-приближении функция обращения [1]. С увеличением номера приближения n систематическая ошибка, т. е. разность $\varphi(x) - \varphi_n(x) = r_n(x)$, будет уменьшаться. Если бы случайных ошибок не существовало, то $r_n(x)$ можно было бы сделать сколь угодно малым. Однако с ростом n после исправления случайные ошибки Δf возрастают. Это имеет место во всех методах исправления, при искажениях любой формы. Начиная с некоторого n, рост случайной ошибки может обогнать падение систематической ошибки $r_n(x)$, и дальнейшее увеличение n не только бесполезно, но и вредно. Исправленный при чрезмерно большом n спектр может оказаться дальше от истинного, чем был исходный. Существует, следовательно, такое n, при котором исправление будет оптимальным.

В качестве меры соответствия исправленного спектра $\varphi_n(x)$ истинному $\varphi(x)$ можно принять величину

$$\delta = \delta_1 + \delta_2,$$

где

$$\delta_1 = \int_a^b [\varphi(x) - \varphi_n(x)]^2 \, dx$$

— проинтегрированный по исправляемому участку спектра ab квадрат систематической ошибки, а

$$\delta_2 = \int_a^b \left[\int_a^b \Delta f(t) \Phi_n(t-x) \, dt\right]^2 dx$$

— проинтегрированный в тех же пределах квадрат исправленной случайной ошибки Δf.

Оптимальное n, приводящее к минимуму δ, находится из условия

$$\partial\delta / \partial n = \partial\delta_1 / \partial n + \partial\delta_2 / \partial n = 0. \tag{3}$$

Аналогичным образом ставится задача об оптимальном исправлении в оптической спектроскопии [2] и в радиофизике, где она была приближенно решена [3] для случая дифракционного искажения радиосигналов в радиотелескопе. Эти [3] результаты использованы Портеусом и Парратом [4, 5] для исправления рентгеновских спектров. Задача нахождения оптимального приближения была решена Брэйсвеллом [3] применительно к разработанному им методу исправления [6, 7]. В настоящей работе вопрос об оптимальном n решался для разработанных у нас [1, 8] методов исправления.

Величина оптимального n как в любом случае, так и для исправления на дисперсионное искажение зависит от формы спектра, отношения γ к полуширине исправляемой линии спектра β, т. е. γ/β, от величины среднеквадратичной случайной ошибки эксперимента Δf и характера распределения ее по спектру. В данной работе оптимальное приближение искали для спектра дисперсионной формы, взятой в качестве примера в связи со сравнительной простотой расчетов в этом случае.

Исправление спектра велось по методу столбиков [8], который позволяет легко рассчитать, как меняется случайная ошибка в процессе исправления. Поскольку метод столбиков является прямым следствием метода ступеней, то найденные зависимости оптимального n от Δf и γ / β относятся, по-видимому, к обоим методам. В методе столбиков ординаты кривой $\varphi_n(x)$ находятся путем перемножения высот столбиков $f(x_i)$ (на которые разбита кривая $f(x)$) на некоторые коэффициенты p_j, зависящие от номера приближения n. На эти же коэффициенты умножаются и случайные ошибки Δf. Поэтому $\delta_2 = \sum\limits_{ij} p_j \, \Delta f(x_i)$.

Коэффициент $p_j \cdot 10^4$

x/γ	n								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,0	18440	26114	33280	39277	46566	52815	58865	65285	70414
0,5	—1269	—3060	—5142	—7011	—9799	—12277	—14823	—17406	—20026
1,0	—804	—1776	—2756	—3688	—4551	—5336	—6042	—6670	—7223
1,5	—495	—976	—1356	—1624	—1792	—1871	—1874	—1814	—1700
2,0	—321	—565	—699	—745	—742	—642	—534	—398	—228
2,5	—221	—352	—394	—376	—325	—256	—183	—118	—83
3,0	—160	—234	—243	—218	—178	—138	—102	—76	—58
3,5	—121	—165	—163	—142	—117	—96	—82	—76	—76
4,0	—94	—122	—117	—101	—87	—77	—74	—74	—78
4,5	—75	—94	—88	—77	—69	—65	—65	—67	—72
5,0	—61	—74	—69	—62	—55	—56	—57	—59	—60
5,5	—51	—60	—56	—51	—50	—48	—49	—50	—51
6,0	—43	—50	—46	—43	—41	—41	—43	—44	—44
6,5	—37	—42	—39	—36	—35	—36	—36	—37	—38
7,0	—32	—36	—33	—31	—31	—31	—32	—32	—33
7,5	—28	—31	—29	—27	—27	—28	—28	—29	—29
8,0	—24	—27	—25	—25	—25	—25	—25	—25	—26
8,5	—22	—24	—22	—22	—22	—22	—22	—23	—23
9,0	—19	—21	—20	—20	—20	—20	—20	—20	—20
9,5	—17	—19	—18	—17	—17	—18	—18	—18	—18
10,0	—16	—16	—16	—16	—16	—16	—16	—16	—16

Задача решалась в случае, когда относительная среднеквадратичная случайная ошибка $\Delta f(x)/f(x)$ постоянна по спектру (метод равноточных измерений). Дисперсионная кривая с шириной в основании, равной 6β, была разбита на столбики числом $N = 21$ при $\gamma/\beta = 0{,}6$; 31 при γ/β 0,4 и 61 при $\gamma/\beta = 0{,}2$. При помощи предварительно рассчитанных коэффициентов p_j в приближениях от 1 до 9 (см. таблицу) с использованием p_j для $n = 14$ из [8]* были вычислены исправленные формы $\varphi_n(x)$ для различных γ/β и n, а также δ_1 (путем суммирования $r_n(x_i)$) и δ_2. На рис. 1 показано, как для случая $\gamma/\beta = 0{,}4$ изменяются δ_1 и $\delta_2/\Delta f^2$ для одного столбика с изменением номера приближения. Используя найденные графически $\partial\delta_1/\partial n$ и $\partial\delta_2/\partial n$, для каждого n было найдено соответствующее Δf. Полученные результаты позволили построить график (рис. 2), связывающий n, γ/β и Δf. При помощи этого графика можно, зная экспериментальную среднеквадратичную ошибку Δf и определив по спектру γ/β, найти оптимальное n, а затем воспользоваться для исправления спектра значениями p_j, соответствующими найденному n, взяв их из таблицы. Определение оптимального n при помощи графика рис. 2 возможно для эмиссионного спектра простой формы. В более сложном случае кривые рис. 2 позволяют оценить оптимальное n лишь приближенно.

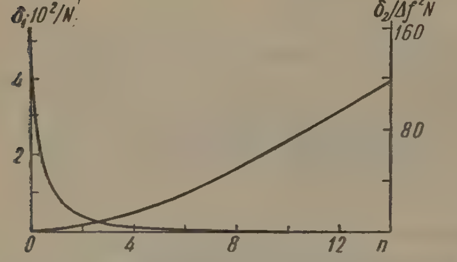


Рис. 1. Изменение средней систематической ошибки δ_1/N и случайной ошибки $\delta_2/\Delta f^2 N$ с ростом порядка приближения функции обращения

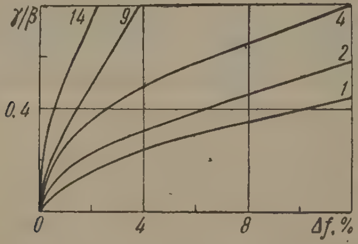


Рис. 2

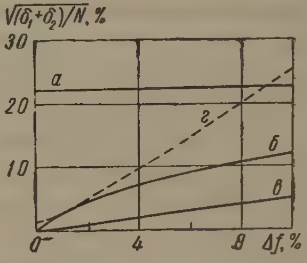


Рис. 3

Рис. 2. Оптимальное приближение n в зависимости от случайной ошибки эксперимента Δf и отношения полуширин кривой искажения и исправляемой кривой γ/β

Рис. 3. Средняя ошибка спектра, неисправленного (*а*), исправленного в оптимальном приближении (*б*) и в девятом приближении (*в*) в зависимости от величины случайной ошибки эксперимента Δf

Была вычислена усредненная по спектру относительная (по отношению к максимальной ординате) квадратичная ошибка исправленного в оптимальном приближении спектра, т. е. $\sqrt{(\delta_1 + \delta_2)/N}$, где N — число столбиков. Расчет проделан для различных значений Δf и γ/β. На рис. 3 (кривая *б*) представлена зависимость этой ошибки для $\gamma/\beta = 0{,}4$ от Δf. Здесь же показана полная средняя ошибка спектра без исправления (кривая *а*) и отложена величина Δf (кривая *в*). Кривая *г* изображает рост полной ошибки исправленного спектра с увеличением Δf в том случае, когда исправление ведется не в оптимальном приближении, а несмотря на различные

---

* В обозначениях работы [8] это n равно 15.

Δf, использовано одно и то же девятое приближение. При построении всех кривых учитывалось изменение в процессе исправления ординаты максимума, по отношению к которой вычисляется полная ошибка для одного столбика.

Кривые *б* и *г* касаются в точке $\Delta f = 1{,}5\%$, для которой $n = 9$ является оптимальным приближением. Так как кривые *а* и *д* пересекаются в точке $\Delta f = 9\%$, то очевидно, что при $\Delta f > 9\%$ и $\gamma/\beta \geqslant 0{,}4$ исправленный в девятом приближении спектр будет дальше от истинного, чем был исходный. Для этой области ($\gamma/\beta \approx 0{,}4$ и $\Delta f \approx 9\%$) следует применять, как это видно из рис. 2, первое приближение. Хорошо видно, что при малых экспериментальных случайных ошибках систематическая ошибка $r_n(x)$ исправленного в оптимальном приближении спектра очень мала. Но по мере роста Δf уменьшается оптимальное n и растет $r_n(x)$. Таким образом, «искусственное» повышение разрешающей способности прибора, которое достигается в процессе исправления, ограничено величиной экспериментальной случайной ошибки. Следует добиваться одновременно и максимальной разрешающей силы, и наибольшей точности регистрации.

Считаю своим приятным долгом поблагодарить М. А. Блохина за внимательное руководство данной работой.

Ростовский-на-Дону
гос. университет

Цитированная литература

1. Никифоров И. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1362 (1957).
2. Раутиан С. Г., Успехи физ. наук, 66, вып. 3, 475 (1958).
3. Bracewell R. N., Proc. I. R. E., 46, 106 (1958).
4. Porteus J. O., Parratt L. G., Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, 3, 263 (1958).
5. Parratt L. G., Electronic Band Structure of Solids by the Method of Experimental X-Ray Spectroscopy.— Cornell Univ. Ithaca, N.-Y., 1958.
6. Bracewell R. N., Roberts J. A., Austral. J. Phys. 7, 615 (1954).
7. Bracewell R. N., Austral. J. Phys., 8, N 1, 61 (1955).
8. Блохин М. А., Методы рентгеноспектральных исследований.— Физматгиз, М., 1959.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Я. Е. ГЕНКИН и И. А. РУМЯНЦЕВ

ОБ УЧЕТЕ АППАРАТУРНЫХ ИСКАЖЕНИЙ И ШИРИН ВНУТРЕННИХ УРОВНЕЙ ДИСПЕРСИОННОЙ ФОРМЫ В ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРАХ

1. Постановка задачи

Взаимодействие квантов с прибором приводит к искажению спектральных линий. Экспериментально найденная форма спектра $F(x)$ связана с истинной формой спектра $f(x)$ следующим соотношением:

$$F(x)=\int\limits_{-\infty}^{\infty} f(z)\,\varphi(x-z)\,dz, \tag{1}$$

где $\varphi(x-z)$ — функция искажения.

В случае спектрографа с изогнутым кристаллом искажения весьма близки к дисперсионной форме.

Функция искажения нормируется следующим образом:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \varphi(x-z)\,dz=1, \tag{2}$$

при этой нормировке функция искажения запишется следующим образом:

$$\varphi(x-z)=\frac{1}{\pi\beta}\cdot\frac{1}{1+\left(\frac{x-z}{\beta}\right)^2}, \tag{3}$$

где β — параметр искажения, и интегральное уравнение (1) примет следующий вид:

$$F(x)=\frac{1}{\pi\beta}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{f(z)\,dz}{1+\left(\frac{x-z}{\beta}\right)^2}\,. \tag{4}$$

Существует ряд методов (например, [1—5]) приближенного решения уравнения (4). Ниже излагается метод решения, основанный на апроксимации полиномами второй степени внутренней функции $f(x)$, поскольку апроксимация участков наружной функции $F(x)$ функциями, не являющимися аналитическими на всем интервале исправления, принципиально не может дать решения интегрального уравнения (4). Кроме того, предлагаемый метод обработки учитывает неопределенность в положении начала отсчета ординат экспериментальной кривой, не учтенную в предыдущих работах.

2. Метод столбиков

Пусть $f(x)$ есть истинная функция распределения интенсивности по энергиям (рис. 1; по оси абсцисс отложена энергия квантов в масштабе $\frac{\pi\beta}{2}=1$).

Пусть внутри рассматриваемого интервала имеется n точек с целочисленными значениями x (1, 2, 3..., i,..., n). Будем считать $f(x)$ постоянной и равной $f(i)$ на всем участке от $i - {}^1/_2$ до $i + {}^1/_2$, т. е. апроксимируем истинную функцию $f(x)$ столбиками шириной в единицу и высотой $f(i)$. Пусть $f(x) = 0$ при $x \leqslant 0$ и при $x \geqslant n + 1$.

Тогда непосредственным интегрированием уравнение (4) приводится к такому виду:

$$F_k = \sum_{i=1}^{n} C_{ki} f_i, \tag{5}$$

где f_i и F_k значения истинной и искаженной функций, соответственно, в точках с целочисленными значениями x, а

$$C_{ki} = \frac{1}{\pi}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{k - i + {}^1/_2}{\beta} - \operatorname{arc\,tg}\frac{k - i - {}^1/_2}{\beta}\right).$$

Решение системы уравнений (5) сводится к нахождению обратной матрицы:

$$f_i = \sum_{k=1}^{n} p_{ik} F_k; \tag{6}$$

нахождение обратной матрицы облегчается тем, что коэффициенты прямой матрицы быстро убывают с возрастанием разности $|k - i|$, а также симметричны ($C_{ki} = C_{ik}$) и могут переноситься вдоль диагонали матрицы ($C_{k+1,\, i+1} = C_{ki}$).

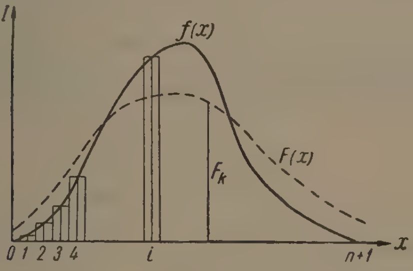


Рис. 1

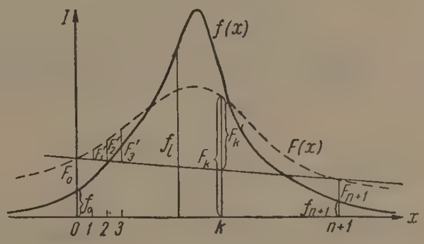


Рис. 2

Найденная обратная матрица $\| p_{ik} \|$ линейного преобразования (6) позволяет находить истинную форму спектра по форме спектра, найденной экспериментально. Однако апроксимация истинной кривой столбиками конечной ширины вызывает значительную погрешность.

3. Метод парабол

Разложим $f(x)$ в ряд по степеням $x - i$ вблизи точек с целочисленными значениями x:

$$f(x) = f(i) + (x - i)\,f'(i) + \frac{(x-i)^2}{2} f''(i) + \ldots . \tag{7}$$

В случае апроксимации столбиками мы ограничиваемся первым членом этого разложения. Апроксимация параболами второго порядка учитывает первые три члена разложения (7). Через каждые три соседние точки кривой $f(x)$ проводится парабола и производится интегрирование в прежних пределах (от $i - {}^1/_2$ до $i + {}^1/_2$). По-прежнему принимаем $f(x) = 0$ при $x \leqslant 0$ и при $x \geqslant n + 1$.

Тогда

$$F_k = \sum_{i=1}^{n} a_{ki} f_i, \tag{8}$$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0,66310	0,06580	0,01729	0,01239	0,00793	0,00552	0,00405	0,00312	0,00246	0,00200	0,0016
2	0,56650	0,23180	0,02700	0,02140	0,01239	0,00793	0,00552	0,00405	0,00312	0,00246	0,0020
3	0,20990	0,45950	0,15540	0,04366	0,02140	0,01239	0,00793	0,00552	0,00405	0,00312	0,0024
4	0,07660	0,17460	0,42350	0,16520	0,04366	0,02140	0,01239	0,00793	0,00552	0,00405	0,0031
5	0,04450	0,04770	0,16410	0,42610	0,16520	0,04366	0,02140	0,01239	0,00793	0,00552	0,0040
6	0,02980	0,02300	0,04350	0,16520	0,42610	0,16520	0,04366	0,02140	0,01239	0,00793	0,0055
7	0,02190	0,01310	0,02130	0,04366	0,16520	0,42610	0,16520	0,04366	0,02140	0,01239	0,0079
8	0,01660	0,00859	0,01213	0,02140	0,04366	0,16520	0,42610	0,16520	0,04366	0,02140	0,0123
9	0,01370	0,00606	0,00770	0,01239	0,02140	0,04366	0,16520	0,42610	0,16520	0,04366	0,0214
10	0,01130	0,00485	0,00540	0,00793	0,01239	0,02140	0,04366	0,16520	0,42610	0,16520	0,0436
11	0,00950	0,00348	0,00400	0,00552	0,00793	0,01239	0,02140	0,04366	0,16520	0,42610	0,1652
12	0,00800	0,00290	0,00303	0,00405	0,00552	0,00793	0,01239	0,02140	0,04366	0,16520	0,4261
13	0,00690	0,00236	0,00240	0,00312	0,00405	0,00552	0,00793	0,01239	0,02140	0,04366	0,1652
14	0,00610	0,00195	0,00196	0,00246	0,00312	0,00405	0,00552	0,00793	0,01239	0,02140	0,0436
15	0,00550	0,00163	0,00160	0,00200	0,00246	0,00312	0,00405	0,00552	0,00793	0,01239	0,0214
16	0,00480	0,00140	0,00135	0,00165	0,00200	0,00246	0,00312	0,00405	0,00552	0,00793	0,0123
17	0,00440	0,00121	0,00115	0,00139	0,00165	0,00200	0,00246	0,00312	0,00405	0,00552	0,0079
18	0,00380	0,00105	0,00099	0,00118	0,00139	0,00165	0,00200	0,00246	0,00312	0,00405	0,0055
19	0,00340	0,00092	0,00086	0,00102	0,00118	0,00139	0,00165	0,00200	0,00246	0,00312	0,0040
20	0,00300	0,00082	0,00076	0,00089	0,00102	0,00118	0,00139	0,00165	0,00200	0,00246	0,0031
21	0,00270	0,00073	0,00067	0,00078	0,00089	0,00102	0,00118	0,00139	0,00165	0,00200	0,0024
22	0,00250	0,00065	0,00060	0,00069	0,00078	0,00089	0,00102	0,00118	0,00139	0,00165	0,0020
23	0,00230	0,00059	0,00054	0,00062	0,00069	0,00078	0,00089	0,00102	0,00118	0,00139	0,0016
24	0,00210	0,00054	0,00049	0,00056	0,00062	0,00069	0,00078	0,00089	0,00102	0,00118	0,0013
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

где коэффициенты a_{ki} находятся по следующим формулам:

$$a_{k1} = -\frac{\beta}{\pi} + \frac{\beta m}{\pi} \ln \frac{\beta^2 + (m+1)^2}{\beta^2 + (m - {}^1/_2)^2} - \frac{(m+1)(m-1) - \beta^2}{\pi} \times$$

$$\times \left(\operatorname{arc\,tg} \frac{m+1}{\beta} - \operatorname{arc\,tg} \frac{m - {}^1/_2}{\beta}\right) - \frac{\beta (m - {}^3/_2)}{2\pi} \ln \frac{\beta^2 + (m - {}^1/_2)^2}{\beta^2 + (m - {}^3/_2)^2} +$$

$$+ \frac{(m-1)(m-2) - \beta^2}{2\pi} \left(\operatorname{arc\,tg} \frac{m - {}^1/_2}{\beta} - \operatorname{arc\,tg} \frac{m - {}^3/_2}{\beta}\right) \quad (m = k - 1);$$

$$a_{k2} = \frac{\beta}{4\pi} - \frac{\beta (m + {}^3/_2)}{2\pi} \ln \frac{\beta^2 + (m+2)^2}{\beta^2 + (m + {}^1/_2)^2} + \frac{(m+2)(m+1) - \beta^2}{2\pi} \times$$

$$\times \left(\operatorname{arc\,tg} \frac{m+2}{\beta} - \operatorname{arc\,tg} \frac{m + {}^1/_2}{\beta}\right) + \frac{\beta m}{\pi} \ln \frac{\beta^2 + (m + {}^1/_2)^2}{\beta^2 + (m - {}^1/_2)^2} - \frac{(m+1)(m-1) - \beta^2}{\pi} \times$$

$$\times \left(\operatorname{arc\,tg} \frac{m + {}^1/_2}{\beta} - \operatorname{arc\,tg} \frac{m - {}^1/_2}{\beta}\right) - \frac{\beta (m - {}^3/_2)}{2\pi} \ln \frac{\beta^2 + (m - {}^1/_2)^2}{\beta^2 + (m - {}^3/_2)^2} +$$

$$+ \frac{(m-1)(m-2) - \beta^2}{2\pi} \left(\operatorname{arc\,tg} \frac{m - {}^1/_2}{\beta} - \operatorname{arc\,tg} \frac{m - {}^3/_2}{\beta}\right) \quad (m = k - 2); \qquad (9)$$

$$a_{ki} = -\frac{\beta (m + {}^3/_2)}{2\pi} \ln \frac{\beta^2 + (m + {}^3/_2)^2}{\beta^2 + (m + {}^1/_2)^2} + \frac{(m+2)(m+1) - \beta^2}{2\pi} \times$$

$$\times \left(\operatorname{arc\,tg} \frac{m + {}^3/_2}{\beta} - \operatorname{arc\,tg} \frac{m + {}^1/_2}{\beta}\right) + \frac{\beta m}{\pi} \ln \frac{\beta^2 + (m + {}^1/_2)^2}{\beta^2 + (m - {}^1/_2)^2} - \frac{(m+1)(m-1) - \beta^2}{\pi} \times$$

$$\times \left(\operatorname{arc\,tg} \frac{m + {}^1/_2}{\beta} - \operatorname{arc\,tg} \frac{m - {}^1/_2}{\beta}\right) - \frac{\beta (m - {}^3/_2)}{2\pi} \ln \frac{\beta^2 + (m - {}^1/_2)^2}{\beta^2 + (m - {}^3/_2)^2} +$$

$$+ \frac{(m-1)(m-2) - \beta^2}{2\pi} \left(\operatorname{arc\,tg} \frac{m - {}^1/_2}{\beta} - \operatorname{arc\,tg} \frac{m - {}^3/_2}{\beta}\right) \quad (m = k - i;\ i > 2).$$

Таблица 1

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
0,00139	0,00118	0,00102	0,00089	0,00078	0,00069	0,00062	0,00056	0,00049	0,00054	0,00210	1
0,00165	0,00139	0,00118	0,00102	0,00089	0,00078	0,00069	0,00062	0,00054	0,00059	0,00230	2
0,00200	0,00165	0,00139	0,00118	0,00102	0,00089	0,00078	0,00069	0,00060	0,00065	0,00250	3
0,00246	0,00200	0,00165	0,00139	0,00118	0,00102	0,00089	0,00078	0,00067	0,00073	0,00270	4
0,00312	0,00246	0,00200	0,00165	0,00139	0,00118	0,00102	0,00089	0,00076	0,00082	0,00300	5
0,00405	0,00312	0,00246	0,00200	0,00165	0,00139	0,00118	0,00102	0,00086	0,00092	0,00340	6
0,00552	0,00405	0,00312	0,00246	0,00200	0,00165	0,00139	0,00118	0,00099	0,00105	0,00380	7
0,00793	0,00552	0,00405	0,00312	0,00246	0,00200	0,00165	0,00139	0,00115	0,00121	0,00440	8
0,01239	0,00793	0,00552	0,00405	0,00312	0,00246	0,00200	0,00165	0,00135	0,00140	0,00480	9
0,02140	0,01239	0,00793	0,00552	0,00405	0,00312	0,00246	0,00200	0,00160	0,00163	0,00550	10
0,04366	0,02140	0,01239	0,00793	0,00552	0,00405	0,00312	0,00246	0,00196	0,00195	0,00610	11
0,16520	0,04366	0,02140	0,01239	0,00793	0,00552	0,00405	0,00312	0,00240	0,00236	0,00690	12
0,42610	0,16520	0,04366	0,02140	0,01239	0,00793	0,00552	0,00405	0,00303	0,00290	0,00800	13
0,16520	0,42610	0,16520	0,04366	0,02140	0,01239	0,00703	0,00552	0,00400	0,00348	0,00950	14
0,04366	0,16520	0,42610	0,16520	0,04366	0,02140	0,01239	0,00793	0,00540	0,00485	0,01130	15
0,02140	0,04366	0,16520	0,42610	0,16520	0,04366	0,02140	0,01239	0,00770	0,00606	0,01370	16
0,01239	0,02140	0,04366	0,16520	0,42610	0,16520	0,04366	0,02140	0,01213	0,00859	0,01660	17
0,00793	0,01239	0,02140	0,04366	0,16520	0,42610	0,16520	0,04366	0,02130	0,01310	0,02190	18
0,00552	0,00793	0,01239	0,02140	0,04366	0,16520	0,42610	0,16520	0,04350	0,02300	0,02980	19
0,00405	0,00552	0,00793	0,01239	0,02140	0,04366	0,16520	0,42610	0,16410	0,04770	0,04450	20
0,00312	0,00405	0,00552	0,00793	0,01239	0,02140	0,04366	0,16520	0,42350	0,17460	0,07660	21
0,00246	0,00312	0,00405	0,00552	0,00793	0;01239	0,02140	0,04366	0,15540	0,45950	0,20990	22
0,00200	0,00246	0,00312	0,00405	0,00552	0,00793	0,01239	0,02140	0,02700	0,23180	0,56650	23
0,00165	0,00200	0,00246	0,00312	0,00405	0,00552	0,00793	0,01239	0,01729	0,06580	0,66310	24
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	

Матрица $\|a_{ki}\|$ линейного преобразования (8) приведена в табл. 1 (внутренняя часть таблицы) для $n=20$.

Решение системы уравнений (8) сводится к нахождению обратной матрицы

$$f_i = \sum_{k=1}^{n} b_{ik} F_k. \tag{10}$$

При нахождении обратной матрицы $\|b_{ik}\|$ линейного преобразования (10) найденная ранее обратная матрица $\|p_{ik}\|$ принималась за приближенную обратную матрицу, которая затем исправлялась обычным способом (см., например, [6]).

Матрица $\|b_{ik}\|$ приведена в табл. 2. При экспериментальной ошибке ε в определении величин F_k максимальная ошибка в определении f_i составляет от 4ε (на краях интервала исправления) до 6ε (внутри интервала). При этом предполагается, что начало отсчета ординат F_k известно

4. Уточнение метода

Пусть теперь истинная функция распределения интенсивности $f(x)$ не обращается в нуль на краях рассматриваемого интервала, а принимает некоторые значения f_0 и f_{n+1} (рис. 2). Пусть за пределами этого интервала $f(x)$ монотонно убывает. Аппроксимируем $f(x)$ за пределами интервала гиперболой $y=\left(\frac{x_m-x_0}{x-x_m}\right)^2 f_0$ (при $x\leqslant 0$) и $y=\left(\frac{x_{m_1}-x_{n+1}}{x-x_{m_1}}\right) f_{n+1}$

Таблица 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
1	2,538	—0,982	0,154	—0,084	—0,001	—0,014	—0,006	—0,006	—0,004	—0,003	—0,003	—0,002	—0,002	—0,002	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	1
2	—1,106	3,219	—1,216	0,235	—0,097	0,007	—0,013	—0,004	—0,004	—0,003	—0,002	—0,002	—0,002	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	2
3	0,178	—1,209	3,255	—1,228	0,237	—0,098	0,007	—0,013	—0,005	—0,004	—0,003	—0,002	—0,002	—0,002	—0,002	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	3
4	—0,092	0,231	—1,228	3,261	—1,229	0,237	—0,098	0,007	—0,013	—0,004	—0,004	—0,003	—0,002	—0,002	—0,002	—0,002	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	4
5	0,002	—0,098	0,237	—1,229	3,262	—1,229	0,237	—0,098	0,007	—0,013	—0,004	—0,004	—0,003	—0,002	—0,002	—0,002	—0,001	—0,001	—0,001	—0,002	5
6	—0,016	0,009	—0,099	0,238	—1,229	3,262	—1,229	0,237	—0,098	0,007	—0,013	—0,004	—0,004	—0,003	—0,002	—0,002	—0,002	—0,002	—0,001	—0,002	6
7	—0,006	—0,012	0,007	—0,098	0,237	—1,229	3,262	—1,229	0,237	—0,098	0,007	—0,013	—0,004	—0,004	—0,003	—0,002	—0,002	—0,002	—0,001	—0,002	7
8	—0,009	—0,003	—0,013	0,007	—0,098	0,237	—1,229	3,262	—1,229	0,237	—0,098	0,007	—0,013	—0,004	—0,004	—0,003	—0,002	—0,002	—0,001	—0,002	8
9	—0,003	—0,005	—0,004	—0,013	0,007	—0,098	0,237	—1,229	3,262	—1,229	0,237	—0,098	0,007	—0,013	—0,004	—0,004	—0,003	—0,003	—0,002	—0,003	9
10	—0,005	—0,002	—0,004	—0,004	—0,013	0,007	—0,098	0,237	—1,229	3,262	—1,229	0,237	—0,098	0,007	—0,013	—0,004	—0,004	—0,003	—0,002	—0,003	10
11	—0,003	—0,002	—0,003	—0,004	—0,004	—0,013	0,007	—0,098	0,237	—1,229	—3,262	—1,229	0,237	—0,098	0,007	—0,013	—0,004	—0,004	—0,002	—0,005	11
12	—0,003	—0,002	—0,003	—0,003	—0,004	—0,004	—0,013	0,007	—0,098	0,237	—1,229	3,262	—1,229	0,237	—0,098	0,007	—0,013	—0,004	—0,005	—0,003	12
13	—0,002	—0,001	—0,002	—0,002	—0,003	—0,004	—0,004	—0,013	0,007	—0,098	0,237	—1,229	—3,262	—1,229	0,237	—0,098	0,007	—0,013	—0,003	—0,009	13
14	—0,002	—0,001	—0,002	—0,002	—0,002	—0,003	—0,004	—0,004	—0,013	0,007	—0,098	0,237	—1,229	3,262	—1,229	0,237	—0,098	0,007	—0,012	—0,006	14
15	—0,002	—0,001	—0,002	—0,002	—0,002	—0,002	—0,003	—0,004	—0,004	—0,013	0,007	—0,098	0,237	—1,229	3,262	—1,229	0,238	—0,099	0,009	—0,016	15
16	—0,002	—0,001	—0,001	—0,001	—0,002	—0,002	—0,002	—0,003	—0,004	—0,004	—0,013	0,007	—0,098	0,237	—1,229	3,262	—1,229	0,237	—0,098	0,002	16
17	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,002	—0,002	—0,002	—0,002	—0,003	—0,004	—0,004	—0,013	0,007	—0,098	0,237	—1,229	3,261	—1,228	0,231	—0,092	17
18	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,002	—0,002	—0,002	—0,002	—0,003	—0,004	—0,005	—0,013	0,007	—0,098	0,237	—1,228	3,255	—1,209	0,178	18
19	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,002	—0,002	—0,002	—0,003	—0,004	—0,004	—0,013	0,007	—0,097	0,235	—1,216	—3,219	—1,106	19
20	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,001	—0,002	—0,002	—0,002	—0,003	—0,003	—0,004	—0,006	—0,006	—0,014	—0,001	—0,084	0,154	0,982	2,538	20
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	

(при $x \geqslant n+1$). Положим $x_m = 10$, $x_{m_1} = 11$, $x_0 = 0$, $x_{n+1} = n+1$. Тогда, интегрируя уравнение (4), получим

$$F_k = \sum_{i=0}^{n+1} a_{ki} f_i. \tag{11}$$

Матрица $\|a_{ki}\|$ линейного преобразования (11) приведена в табл. 1 (для $n = 20$), причем коэффициенты a_{k0} и $a_{k,\,n+1}$ даны, соответственно, в графах 1 и 22, а строки 1, 2, 23 и 24 позволяют вычислить, соответственно, F_{-1}, F_0, F_{n+1} и F_{n+2}.

Рис. 3.

$$f(x) = \frac{100}{1 - \left(\frac{x-7}{1{,}5}\right)^2} + \frac{80}{1 + \left(\frac{x-11}{3}\right)^2};$$

$$F(x) = \frac{1{,}5}{0{,}64 + 1{,}5} \cdot \frac{100}{1 + \left(\frac{x-7}{0{,}64 + 1{,}5}\right)^2} +$$

$$+ \frac{3}{0{,}64 + 3} \cdot \frac{80}{1 + \left(\frac{x-11}{0{,}64 + 3}\right)^2}$$

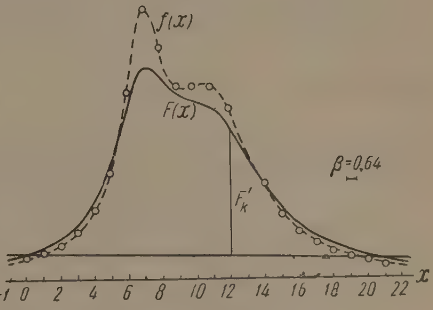


Рис. 3

Через точки F_0 и F_{n+1} проведем прямую линию и будем отсчитывать ординаты от этой прямой, т. е. перенесем начало отсчета ординат. Тогда новые ординаты F'_k можно записать следующим образом:

$$F'_k = F_k - \frac{F_0(n+1-k) + F_{n+1} \cdot k}{n+1}. \tag{12}$$

Оказывается возможным внести этот перенос начала отсчета ординат непосредственно в матрицу $\|a_{ki}\|$ преобразования (11):

$$a'_{ki} = a_{ki} - \frac{a_{0i}(n+1-k) + a_{n+1,\,i} \cdot k}{n+1}. \tag{13}$$

Применив преобразование (13) к элементам матрицы $\|a_{ki}\|$, получим матрицу $\|a'_{ki}\|$, в которой произведен перенос начала отсчета:

$$F'_k = \sum_{i=0}^{n+1} a'_{ki} f_i. \tag{14}$$

Матрица $\|a'_{ki}\|$ линейного преобразования (14) приведена в табл. 3. Строки 1 и 22 позволяют вычислить, соответственно, F'_{-1} и F'_{22}. Как видно из (12), $F'_0 = F'_{21} = 0$.

Решение системы уравнений (14) сводится к нахождению обратной матрицы:

$$f_i = \sum_{k=-1}^{22} b'_{ik} F'_k, \tag{15}$$

индекс k принимает следующие значения: $-1, 1, 2, \ldots 19, 20, 22$.

Обратная матрица $\|b'_{ik}\|$, вычисление которой представляет известные трудности, приведена в табл. 4. Для вычисления f_0 подставляют значения F'_k в первую строку матрицы $\|b'_{ik}\|$, для вычисления f_1 те же значения подставляются во вторую строку и т. д.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0,06973	—0,17701	—0,01106	—0,01000	—0,00502	—0,00275	—0,00169	—0,00107	—0,00075	—0,00051	—0,0
2	—0,032973	0,23871	0,12966	0,02325	0,00957	0,00480	0,00263	0,00161	0,00102	0,00071	0,0
3	—0,43617	—0,03518	0,39902	0,14578	0,03238	0,01415	0,00731	0,00417	0,00258	0,00169	0,0
4	—0,44140	—0,15107	0,14088	0,40767	0,15448	0,03675	0,01654	0,00877	0,00509	0,00321	0,0
5	—0,42923	—0,16476	0,02154	0,14776	0,41594	0,15863	0,03902	0,01793	0,00964	0,00567	0,0
6	—0,41027	—0,16365	0,00060	0,02721	0,15560	0,41987	0,16078	0,04033	0,01874	0,01018	0,0
7	—0,38870	—0,15715	—0,00731	0,00594	0,03461	0,15931	0,42190	0,16202	0,04110	0,01925	0,0
8	—0,36473	—0,14867	—0,01048	—0,00208	0,01291	0,03811	0,16122	0,42306	0,16273	0,04156	0,0
9	—0,34027	—0,13887	—0,01152	—0,00555	0,00446	0,01619	0,03990	0,16230	0,42372	0,16315	0,0
10	—0,31520	—0,12923	—0,01166	—0,00697	0,00055	0,00752	0,01786	0,04091	0,16291	0,42410	0,1
11	—0,28983	—0,11880	—0,01137	—0,00745	—0,00130	0,00340	0,00907	0,01879	0,04146	0,16325	0,4
12	—0,26407	—0,10833	—0,01074	—0,00740	—0,00221	0,00134	0,00484	0,00993	0,01930	0,04176	0,1
13	—0,23800	—0,09773	—0,00994	—0,00707	—0,00258	0,00021	0,00265	0,00561	0,01038	0,01955	0,04
14	—0,21173	—0,08703	—0,00902	—0,00654	—0,00269	—0,00038	0,00140	0,00335	0,00601	0,01059	0,01
15	—0,18557	—0,07626	—0,00801	—0,00590	—0,00259	—0,00070	0,00069	0,00202	0,00369	0,00618	0,01
16	—0,15910	—0,06544	—0,00695	—0,00517	—0,00238	—0,00082	0,00025	0,00123	0,00232	0,00382	0,0
17	—0,13283	—0,05459	—0,00585	—0,00439	—0,00209	—0,00083	0,00001	0,00072	0,00148	0,00241	0,00
18	—0,10637	—0,04371	—0,00472	—0,00356	—0,00174	—0,00075	—0,00012	0,00040	0,00091	0,00153	0,00
19	—0,07990	—0,03280	—0,00356	—0,00270	—0,00134	—0,00062	—0,00016	0,00020	0,00054	0,00092	0,0
20	—0,05333	—0,02188	—0,00239	—0,00182	—0,00091	—0,00044	—0,00015	0,00008	0,00029	0,00051	0,00
21	—0,02667	—0,01095	—0,00120	—0,00092	—0,00047	—0,00023	—0,00009	0,00002	0,00012	0,00021	0,00
22	0,02667	+0,01096	0,00121	0,00093	0,00049	0,00025	0,00011	0,00001	—0,00007	—0,00016	—0,00
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	—10,43413	—7,71665	2,46775	—0,75176	0,16405	—0,05552	0,00275	—0,00512	—0,00386	—0,00222	—0,00
2	— 8,77015	—2,36106	0,63372	—0,31114	0,03021	—0,02955	—0,00689	—0,00561	—0,00464	—0,00340	—0,00
3	— 8,52414	—6,45704	4,95961	—1,72721	0,35255	—0,13098	0,01184	—0,01276	—0,00608	—0,00347	—0,00
4	— 8,07960	—4,78737	0,40944	2,78065	—1,11764	0,20562	—0,09332	0,00675	—0,01339	—0,00516	—0,00
5	— 7,73964	—4,89463	1,79475	—1,68446	—3,36486	—1,25812	0,24113	—0,09815	0,00595	—0,01250	—0,00
6	— 7,37642	—4,57023	1,39142	—0,19992	—1,12790	3,23208	—1,22431	0,23666	—0,09890	0,00692	—0,01
7	— 7,04978	—4,39536	1,43532	—0,51675	0,33349	—1,25578	3,26441	—1,22849	0,23582	—0,09802	0,00
8	— 6,70438	—4,17192	1,34481	—0,39045	—0,00728	0,21140	—1,22488	3,26027	—1,22937	0,23675	—0,09
9	— 6,36907	—3,96789	1,28700	—0,39133	0,09408	—0,12252	0,24033	—1,22841	3,25942	—1,22845	0,23
10	— 6,04375	—3,76566	1,22168	—0,36502	0,06978	—0,01557	—0,09475	0,23726	—1,22942	3,26014	—1,2
11	— 5,71811	—3,56658	1,15627	—0,34123	0,07078	—0,03345	0,01015	—0,09776	0,23567	—1,22853	3,25
12	—5,39606	—3,36555	1,09203	—0,32282	0,06805	—0,02515	—0,00915	0,00710	—0,09921	0,23646	—1,2
13	—5,06977	—3,16701	1,02970	—0,30375	0,06434	—0,02258	—0,00240	—0,01203	0,00661	—0,09821	0,23
14	—4,75912	—2,96800	0,96535	—0,28518	0,06102	—0,02165	—0,00108	—0,00514	—0,01316	0,00696	—0,0
15	—4,44278	—2,77309	0,90096	—0,26409	0,05555	—0,01851	—0,00160	—0,00326	—0,00609	—0,01259	0,00
16	—4,11622	—2,57025	0,83585	—0,24552	0,05206	—0,01733	0,00010	—0,00353	—0,00449	—0,00547	—0,01
17	—3,80512	—2,37885	0,77341	—0,22616	0,04704	—0,01528	—0,00063	—0,00172	—0,00493	—0,00369	—0,0
18	—3,47411	—2,17180	0,70447	—0,20454	0,04197	—0,01366	—0,00030	—0,00179	—0,00294	—0,00439	—0,00
19	—3,16136	—1,98078	0,65370	—0,18644	0,03764	—0,01201	—0,00034	—0,00088	—0,00336	—0,00259	—0,0
20	—2,84349	—1,78042	0,57879	—0,16838	0,03374	—0,01105	—0,00005	—0,00118	—0,00253	—0,00256	—0,0
21	—2,51325	—1,57476	0,51299	—0,14961	0,03027	—0,00954	—0,00046	—0,00058	—0,00503	—0,00181	—0,00
22	—2,22118	—1,39957	0,45686	—0,13233	0,02427	—0,00764	—0,00075	—0,00024	—0,00244	—0,00185	—0,00
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

Таблица 3

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
0,00024	−0,00016	−0,00007	0,00001	0,00011	0,00025	0,00049	0,00093	0,00121	0,01096	0,02667	1
0,00033	0,00021	0,00012	0,00002	−0,00009	−0,00023	−0,00047	−0,00092	−0,00120	−0,01095	−0,02667	2
0,00078	0,00051	0,00029	0,00008	−0,00015	−0,00044	−0,00091	−0,00182	−0,00239	−0,02188	−0,05333	3
0,00142	0,00092	0,00054	0,00020	−0,00016	−0,00062	−0,00134	−0,00270	−0,00356	−0,03280	−0,07990	4
0,00233	0,00153	0,00091	0,00040	−0,00012	−0,00075	−0,00174	−0,00356	−0,00472	−0,04371	−0,10637	5
0,00379	0,00241	0,00148	0,00072	0,00001	−0,00083	−0,00209	−0,00439	−0,00585	−0,05459	−0,13283	6
0,00618	0,00382	0,00232	0,00123	0,00025	−0,00082	−0,00238	−0,00517	−0,00695	−0,06544	−0,15910	7
0,01062	0,00618	0,00369	0,00202	0,00069	−0,00070	−0,00259	−0,00590	−0,00801	−0,07626	−0,18557	8
0,01962	0,01059	0,00601	0,00335	0,00140	−0,00038	−0,00269	−0,00654	−0,00902	−0,08703	−0,21173	9
0,04186	0,01955	0,01038	0,00561	0,00265	0,00021	−0,00258	−0,00707	−0,00994	−0,09773	−0,23800	10
0,16338	0,04176	0,01930	0,00993	0,00484	0,00134	−0,00221	−0,00740	−0,01074	−0,10833	−0,26407	11
0,42427	0,16325	0,04146	0,01879	0,00907	0,00340	−0,00130	−0,00745	−0,01137	−0,11880	−0,28983	12
0,16335	0,42410	0,16291	0,04091	0,01786	0,00752	0,00055	−0,00697	−0,01166	−0,12923	−0,31520	13
0,04179	0,16315	0,42372	0,16230	0,03990	0,01619	0,00446	−0,00555	−0,01152	−0,13887	−0,34027	14
0,01952	0,04156	0,16273	0,42306	0,16122	0,03811	0,01291	−0,00208	−0,01048	−0,14867	−0,36473	15
0,01049	0,01925	0,04110	0,16202	0,42190	0,15931	0,03461	0,00594	−0,00731	−0,15715	−0,38870	16
0,00601	0,01018	0,01874	0,04033	0,16078	0,41987	0,15560	0,02721	0,00060	−0,16365	−0,41027	17
0,00359	0,00567	0,00964	0,01793	0,03902	0,15863	0,41594	0,14776	0,02154	−0,16476	−0,42923	18
0,00210	0,00321	0,00509	0,00877	0,01654	0,03675	0,15448	0,40767	0,14088	−0,15107	−0,44140	19
0,00115	0,00169	0,00258	0,00417	0,00731	0,01415	0,03238	0,14578	0,39902	−0,03518	−0,43617	20
0,00048	0,00071	0,00102	0,00161	0,00263	0,00480	0,00957	0,02325	0,12966	0,23871	−0,32973	21
−0,00037	−0,00051	−0,00075	−0,00107	−0,00169	−0,00275	−0,00502	−0,01000	−0,01106	−0,17701	0,06973	22
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	

Таблица 4

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
−0,00266	−0,00185	−0,00244	−0,00024	−0,00075	−0,00764	0,02427	−0,13233	0,45686	−1,39957	−2,22118	1
−0,00228	−0,00181	−0,00503	−0,00058	−0,00046	−0,00954	0,03027	−0,14961	0,51299	−1,57476	−2,51325	2
−0,00264	−0,00256	−0,00253	−0,00118	−0,00005	−0,01105	0,03374	−0,16838	0,57879	−1,78042	−2,84349	3
−0,00423	−0,00259	−0,00336	−0,00088	−0,00034	−0,01201	0,03764	−0,18644	0,65370	−1,98078	−3,16136	4
−0,00366	−0,00439	−0,00294	−0,00179	−0,00030	−0,01366	0,04197	−0,20454	0,70447	−2,17180	−3,47411	5
−0,00585	−0,00369	−0,00493	−0,00172	−0,00063	−0,01528	0,04704	−0,22616	0,77341	−2,37885	−3,80512	6
−0,01248	−0,00547	−0,00449	−0,00353	0,00010	−0,01733	0,05206	−0,24552	0,83585	−2,57025	−4,11622	7
0,00694	−0,01259	−0,00609	−0,00326	−0,00160	−0,01851	0,05555	−0,26409	0,90096	−2,77309	−4,44278	8
−0,09854	0,00696	−0,01316	−0,00514	−0,00108	−0,02165	0,06102	−0,28518	0,96535	−2,96800	−4,75912	9
0,23704	−0,09821	0,00661	−0,01203	−0,00240	−0,02258	0,06434	−0,30375	1,02970	−3,16701	−5,06977	10
−1,22843	0,23646	−0,09921	0,00710	−0,00915	−0,02515	0,06805	−0,32282	1,09203	−3,36555	−5,39606	11
3,25991	−1,22853	0,23567	−0,09776	0,01015	−0,03345	0,07078	−0,34123	1,15627	−3,56658	−5,71811	12
−1,22898	3,26014	−1,22942	0,23726	−0,09475	−0,01557	0,06978	−0,36502	1,22168	−3,76566	−6,04375	13
0,23728	−1,22845	3,25942	−1,22841	0,24033	−0,12252	0,09408	−0,39133	1,28700	−3,96789	−6,36907	14
−0,09801	0,23675	−1,22937	3,26027	−1,22488	0,21140	−0,00728	−0,39045	1,34481	−4,17192	−6,70438	15
0,00788	−0,09802	0,23582	−1,22849	3,26441	−1,25578	0,33349	−0,51675	1,43532	−4,39536	−7,04978	16
−0,01196	0,00692	−0,09890	0,23666	−1,22431	3,23208	−1,12790	−0,19992	1,39142	−4,57023	−7,37642	17
−0,00474	−0,01250	0,00595	−0,09815	0,24113	−1,25812	3,36486	−1,68446	1,79475	−4,89463	−7,73964	18
−0,00324	−0,00516	−0,01339	0,00675	−0,09332	0,20562	−1,11764	2,78065	0,40944	−4,78737	−8,07960	19
−0,00324	−0,00347	−0,00608	−0,01276	0,01184	−0,13098	0,35255	−1,72721	4,95961	−6,45704	−8,52414	20
−0,00173	−0,00340	−0,00464	−0,00561	−0,00689	−0,02955	0,03021	−0,31114	0,63372	−2,36106	−8,77015	21
−0,00096	−0,00222	−0,00386	−0,00512	0,00275	−0,05552	0,16405	−0,75176	2,46775	−7,71665	−10,43413	22
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	

При экспериментальной ошибке ε в определении величин F'_k максимальная ошибка в определении f_i составляет от 26ε (на краях интервала) до 20ε (внутри интервала исправления).

На рис. 3 и 4 приведены примеры исправления кривых при помощи матрицы $\|b'_{ik}\|$ линейного преобразования (15). В случае суперпозиции дисперсионных кривых (рис. 3) точки, полученные при помощи матрицы $\|b'_{ik}\|$, хорошо ложатся на истинную кривую (погрешность не превышает 1%). В случае резкого спада эмиссионной полосы исправленные значения ординат (рис. 4) отличаются от истинных значений не более чем на 5% в точках, близких к спаду, и не более чем на 1% — в остальных точках исправляемого участка кривой.

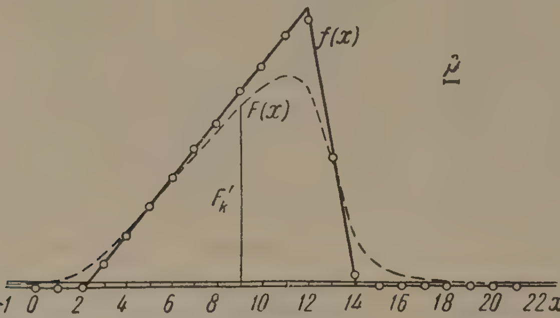


Рис. 4

В случае широких полос (ширина на половине высоты исправляемого участка кривой составляет более одной трети всего исправляемого участка) необходимо применять матрицу $\|b'_{ik}\|$. При узких полосах применение матрицы $\|a'_{ik}\|$ нерационально из-за большой экспериментальной ошибки. В этом случае следует применять матрицу $\|b_{ik}\|$.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность М. И. Корсунскому за постоянное внимание к работе и ценные советы.

Харьковский политехнический
институт
им. В. И. Ленина

Цитированная литература

1. Блохин М. А., Докл. АН СССР, **107**, *1*, 33 (1956).
2. Блохин М. А., Докл. АН СССР, **107**, *2*, 229 (1956).
3. Блохин М. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 142 (1956).
4. Никифоров И. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ. **21**, 1362 (1957).
5. Блохин М. А., Методы рентгено-спектральных исследований, стр. 236. — Физматгиз, М., 1959.
6. Гельфанд И. М., Лекции по линейной алгебре, стр. 231, Изд. 2. Гостехиздат, 1951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. Д. БОРИСОВ и В. В. НЕМОШКАЛЕНКО

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ФОТОНОВ И ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ АТОМОВ

I

Более точное определение постоянной решетки кальцита привело к тому, что в 1947 г. было принято решение [1] ввести новую условную единицу «килоикс», сохранив за ангстремом метрическое определение: 1Å = $=10^{-8}$ см.

Согласно принятым в 1947 г. данным,

$$1\ \mathrm{kX} = 1{,}00203\ \text{Å}; \tag{1}$$

это давало возможность сохранить все ранее найденные числовые значения длин волн рентгеновского спектра. С другой стороны, в расчетах, где длина волны входит в абсолютных единицах системы CGS, необходимый перевод должен был выполняться по формуле

$$\lambda\,(\text{см}) = 1{,}00203 \cdot 10^{-11}\,\lambda\,(\text{XE}), \tag{2}$$

а не по формуле

$$\lambda\,(\text{см}) = 10^{-11}\,\lambda\,(\text{XE}),$$

как это делали до 1947 г. Однако в таблицах монографий [2—6], вышедших после 1947 г., значения энергии фотонов рентгеновских спектров и значения энергии электронных уровней атомов приведены без учета соотношения (1).

Это обстоятельство лишает экспериментатора возможности непосредственно пользоваться приведенными в таблицах данными для получения энергетических характеристик рентгеновских фотонов и электронных уровней атомов.

Приводим в таблице примеры несоответствия табличных данных [3—6] для энергии рентгеновских фотонов с данными, вычисленными по формуле

$$E = \frac{1}{\lambda R}, \tag{3}$$

где R — постоянная Ридберга в см $^{-1}$; λ — длина волны в см; E — значение энергии фотонов K_{α_1}-линий некоторых элементов в ридбергах.

Из приведенных в таблице данных следует, что ошибка в определении энергии фотонов, вызванная неучетом соотношения [1], резко возрастает с ростом самого значения фотона.

K_{α_1}-линия	λ, XE	E, Ry		ΔE, Ry
		табличные	вычисленные	
$_{13}$Al	8321,37	109,51	109,29	0,22
$_{29}$Cu	1537,400	592,74	591,53	1,21
$_{42}$Mo	707,831	1287,41	1284,79	2,62
$_{62}$Sm	308,54	2953,50	2947,49	6,01
$_{74}$W	208,571	4369,11	4360,24	8,87
$_{92}$U	125,686	7250,33	7235,66	14,68

По той же причине неверна приведенная в монографиях [2—4] формула для перехода от длины волны λ, выраженной в XE, к энергии соответствующего фотона, выраженной в ридбергах. Правильная формула будет иметь вид

$$\lg E\,(\text{Ry}) = 5{,}9587650 - \lg \lambda\,(\text{XE}), \tag{4}$$

вместо приведенной

$$\lg E\,(\mathrm{Ry}) = 5{,}9596457 - \lg \lambda\,(\mathrm{XE}).$$

В целях удобства и избежания ошибок, нам кажется целесообразным длины волн рентгеновских спектров выражать только в ангстремах (Å). Для областей средних и коротких длин волн, где такое выражение становится неудобным из-за малости самих величин, можно пользоваться производной единицей— «миллиангстрем» [7]:

$$1\ \mathrm{m\AA} = 10^{-3}\ \mathrm{\AA}. \tag{5}$$

II

В таблицах монографий [3—6] приведены данные для энергии электронных уровней атомов. Не говоря уже о том, что энергия электронных уровней атомов в этом случае вычислена по длинам волн рентгеновских спектров поглощения, взятым без учета соотношения (1), сам метод использования этих данных для указанных целей, нам кажется, нуждается в пересмотре.

Появившаяся в 1957 г. работа Соколовского, Нурдлинга и Зигбана [8], связанная с использованием магнитного спектрометра Зигбана и Эдварсона, позволила авторам с большой точностью измерить энергию K-уровня меди. Найденное ими значение составляет 660,44 ± 0,07 Ry. Соответствующее значение для энергии K-уровня меди, приведенное в справочных таблицах [4], составляет 661,44 Ry.

Нетрудно показать, что полученная разница в 1 Ry объясняется двумя причинами:

1) неучетом соотношения (1) при вычислении приведенного в справочных таблицах [4] значения энергии K-уровня меди, определенного по длине волны K-края спектра поглощения меди;

2) различным выбором нуля шкалы энергии электронных уровней атома; при определении энергии уровней атома методами магнитной спектроскопии за нуль энергетической шкалы принимается энергия нейтрального атома, тогда как при использовании для тех же целей табличных данных [3—6] для краев поглощения за нуль принимается энергия атома с удаленным наружным валентным электроном.

Можно ожидать, что после учета соотношения [1] все значения энергии электронных уровней атомов, вычисленные по табличным данным для спектров поглощения, будут отличаться от соответствующих значений, полученных на магнитных спектрометрах, на величину, равную работе выхода для металла, или на величину первого ионизационного потенциала для газа.

Так, в нашем случае для энергии фотона, соответствующей длине волны K-края спектра поглощения меди, получим 660,09 Ry, что даст разницу в 0,35 Ry между значениями, полученными методами магнитной и рентгеновской спектроскопии. Работа выхода для меди, по литературным данным [9], составляет 4,48 eV, или 0,33 Ry, что хорошо согласуется с полученной разницей 0,35 Ry.

Отсутствие данных для энергии электронных уровней газов, полученных на магнитных спектрометрах, не позволяет провести аналогичное сравнение. Однако разработанный рядом авторов [10] метод расчета тонкой структуры рентгеновских спектров, позволяющий выделить «истинный» край поглощения, точка перегиба арктангенсоиды которого соответствует переходу электрона в континуум состояний, даст возможность производить подобного рода сопоставления.

Так, Бачковский [11], воспользовавшись указанным методом, произвел разложение сложной структуры K-края спектра поглощения неона на селективные линии и «истинный» край поглощения. Найденное им по «исинному» краю поглощения значение энергии K-уровня неона оказалось равным 63,970 Ry.

Указанный способ определения энергии K-уровня по точке перегиба арктангенсоиды «истинного» края поглощения, так же как и метод магнитной спектрометрии, предполагает выбор в качестве нуля состояния нейтрального атома. В данном случае можно ожидать хорошего согласия полученной Бачковским величины для энергии K-уровня неона со значением, полученным путем суммирования данных для энергии фотона $K_{\alpha_{1,2}}$-линии Ne [12] и первого потенциала ионизации неона [13]. В этом случае для энергии K-уровня получим

$$62{,}355\ \mathrm{Ry} + 1{,}585\ \mathrm{Ry} = 63{,}940\ \mathrm{Ry}.$$

Согласие полученных данных можно считать вполне удовлетворительным.

В свете изложенного становятся понятными высказанные в монографии [2] одним из авторов работы [14], «некоторые неувязки» теории с экспериментальными данными, связанные с несовпадением положения середины коротковолновой ветви K_{β_5}-полосы элемента с границей его «истинного» края поглощения на величину порядка $2 \div 5$ eV. Не трудно показать, что середина коротковолновой ветви K_{β_5}-полосы переходного элемента и не должна совпадать с границей «истинного» края поглощения, а будет сдвинута в сторону длинных волн на величину работы выхода (3—5 eV), что и наблюдалось автором.

Таким образом, в настоящее время различными авторами при построении энергетического спектра электронов за нулевое состояние атома принимается как состояние атома с удаленным «внешним» электроном, так и состояние нейтрального атома.

Выбор в качестве нулевого состояния — состояния атома с удаленным «наружным» валентным электроном диктовался стремлением экспериментаторов непосредственно получать значения термов электронных уровней атомов из данных рентгеновских спектров поглощения. Однако при современном развитии работ по физике твердого тела — тонкой структуры спектров поглощения и зависимости этой структуры от типа межатомной связи, кристаллической решетки и других физических и физико-химических свойств вещества такой выбор энергетической шкалы вряд ли можно считать удобным, тем более, что в случае диэлектриков энергетическое положение края поглощения не будет уже соответствовать значению энергии уровня атома, а должно быть уменьшено на величину энергетического зазора между свободными и занятыми состояниями, что, однако, не нашло своего отражения в справочных таблицах монографий [2—6].

От всех этих недостатков свободна вторая система отсчета, принимающая за нулевое состояние атома состояние нейтрального атома; созданные в последнее время магнитные спектрометры дают возможность в этой же энергетической шкале получать надежные величины для значений термов электронных уровней атомов, не уступающие по точности рентгеноспектральным данным и не связанные с данными для спектров поглощения.

Резюмируя все вышеизложенное, можно сделать следующие основные выводы.

1. Имеющиеся в настоящее время табличные значения для энергии рентгеновских фотонов и краев спектров поглощения необходимо переработать с учетом последних данных для физических постоянных.

2. Необходимо получить новые данные для значений термов электронных уровней атомов, приняв за нуль энергетической шкалы состояние нейтрального атома.

3. Необходимо составить новые справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии с учетом высказанных соображений.

Институт металлофизики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Bragg W. L., Scient Instrum., **24** (1947).
2. Вайнштейн Э. Е., Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1950.
3. Блохин М. А., Физика рентгеновых лучей.— ГИТТЛ, М., 1953.
4. Вайнштейн Э. Е., Кахана М. М., Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии.— Изд. АН СССР, М., 1953.
5. Боровский И. Б., Физические основы рентгеноспектральных исследований.— Изд. Московск. ун-та, 1956.
6. Блохин М. А., Физика рентгеновых лучей. Изд. 2-е, перераб.—ГИТТЛ, М., 1957.
7. Merrill J. J., Du Mond W. M., Phys. Rev., **110**, 79 (1958).
8. Sokolowski E., Nordling C., Siegbahn K., Arkiv fys., **12**, *4*, 301 (1957).
9. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, **1**, 4 Teil, 760.— Berlin, 1955.
10. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К., Ж. эксперим. и теор. физ., **23**, 5939 (1952).
11. Bačkovsky Iindrich, Českosl. časop. fys., **4**, 118 (1954).
12. Moor Cholklin, Proc. Phys. Soc., **A**, **68**, *8*, 717 (1955).
13. Amer. Institute of Physiks. Handbook.— M. Graw-Hill Book Company, New York, Toronto, London, 1957.
14. Боровский И. Б., Вайнштейн Э. Е., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 5, 309 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. А. БЛОХИН и В. П. САЧЕНКО

К ВОПРОСУ О ФОРМЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОЛОС ТВЕРДОГО ТЕЛА

Форма рентгеновских эмиссионных полос лишь весьма приближенно согласуется с теоретическими выводами. Эмиссионные полосы металлов 3-го периода имеют длинноволновые и коротковолновые хвосты, которые предполагались не связанными с действительной формой полосы проводимости и поэтому «отсекались» посредством различных приемов. Даже без учета хвостов форма эмиссионной полосы этих элементов в лучшем случае только качественно согласуется с выводами теории (например, теоретическими зависимостями $E^{1/2}$ для L-спектров и $E^{3/2}$ для K-спектров).

Для эмиссионных полос переходных элементов—K_{β_5}-линий—их форма еще хуже согласуется с теорией. K_{β_5}-линии имеют очень большой длинноволновой хвост. Наличие последнего делает ширину по основанию K_{β_5}-линии много большей, чем ширина заполненной части $3d$-$4sp$-полосы, вычисленной теоретически. В работах [1, 2] показано, что это несоответствие нельзя устранить исправлением формы K_{β_5}-линий на аппаратурное искажение и ширину K-уровня.

Скиннер [3] указал, что длинноволновые хвосты эмиссионных полос элементов 3-го периода могут объясняться расширением уровней валентной полосы или полосы проводимости этих элементов. В процессе излучения рентгеновского фотона эмиссионной полосы твердое тело переходит из возбужденного состояния с отсутствующим внутренним электроном у какого-либо атома в состояние с отсутствующим электроном в верхней энергетической полосе.

Начальное состояние имеет определенную энергетическую ширину, практически совпадающую с шириной соответствующего уровня свободного атома. Именно на эту ширину исправлялась форма K_{β_5}-линий в работе [2].

Однако конечное состояние также имеет некоторую ширину благодаря наличию определенного времени жизни вакансии в верхней энергетической полосе. Поскольку радиационные переходы внутри полосы запрещены, основным механизмом заполнения вакансии являются безрадиационные переходы.

Скиннер [3] объяснил возникновение длинноволновых хвостов эмиссионных полос элементов 3-го периода именно таким механизмом расширения уровней в верхней энергетической полосе. Можно полагать, что форма этого расширения является дисперсионной. Расширение очень мало для уровней, близких к поверхности Ферми, и возрастает для глубже расположенных уровней, достигая, согласно оценкам Скиннера, порядка 1 eV. В соответствии с этим расширение уровней почти не сказывается на коротковолновой части линии, но существенно расширяет длинноволновую часть, приводя к появлению хвоста.

В работе Ландсберга [4] рассчитана форма эмиссионной L_{III}-полосы натрия с учетом расширения уровней полосы проводимости. Последнее вычислялось в приближении свободных электронов, с возмущением вида $\exp(-\alpha r_{12})/r_{12}$. Однако в вычислениях [4] были неполно учтены ограничения, налагаемые законом сохранения энергии на число возможных переходов и, как показано ниже, неправильно проведен учет влияния вероятности рентгеновского перехода на форму эмиссионной линии.

Кроме того, в работах [3, 4] расширение уровней в полосе проводимости связывается только с испусканием рентгеновского фотона. В действительности расширение уровней должно иметь место в любых экспериментах по исследованию энергетических полос твердого тела, поскольку в любом таком методе из полосы тем или иным образом удаляется электрон. К таким методам, кроме рентгеновской спектроскопии, относятся также оптические спектры, фотоэффект, электропроводность.

В настоящей работе проведены более строгие вычисления расширения уровней в приближении свободных электронов, исследовано влияние расширения уровней на форму рентгеновских эмиссионных полос и распределение электронов по энергиям в полосах твердого тела.

Рассмотрим два электрона полосы проводимости с волновыми векторами $\boldsymbol{k}_2$ и $\boldsymbol{k}_3$. В приближении свободных электронов их волновые функции будут:

$$\psi_2(\boldsymbol{r}_1) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{r}_1};$$

$$\psi_3(\boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\boldsymbol{k}_3\boldsymbol{r}_2}.$$

Волновые функции нормированы в объеме L^3.

После столкновения один из электронов заполняет вакансию с волновым вектором $\boldsymbol{k}_1$, а второй переходит в состояние $\boldsymbol{k}_4$ незаполненной части полосы проводимости. Таким образом, на значения модулей векторов $\boldsymbol{k}_4$, $\boldsymbol{k}_3$ и $\boldsymbol{k}_2$ накладываются ограничения:

$$\begin{gathered} k_4 \geqslant k_F, \\ k_1 \leqslant k_3 \leqslant k_F, \\ k_1 \leqslant k_2 \leqslant k_F, \end{gathered} \tag{1}$$

где k_F — волновое число, характеризующее положение поверхности Ферми; кроме того, из закона сохранения энергии:

$$\boldsymbol{k}_2^2 + \boldsymbol{k}_3^2 = \boldsymbol{k}_1^2 + \boldsymbol{k}_4^2 \tag{2}$$

следует

$$k_4 \leqslant \sqrt{k_F^2 + k_2^2 - k_1^2},$$

если полагать, что вакансия заполняется электроном из состояния $\boldsymbol{k}_2$ или

$$k_4 \leqslant \sqrt{k_F^2 + k_3^2 - k_1^2},$$

если полагать, что вакансия заполняется электроном из состояния $\boldsymbol{k}_3$.

Следовательно, область изменения модуля $\boldsymbol{k}_4$ будет

$$k_F \leqslant k_4 \leqslant \sqrt{k_F^2 + k_i^2 - k_1^2}, \tag{3}$$

где $i = 2, 3$.

Вероятность перехода между двумя состояниями непрерывного спектра выражается хорошо известной формулой:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{mn}|^2 \rho(k), \tag{4}$$

где H_{mn} — матричный элемент возмущения, вызывающего переход, а $\rho(k)$ — плотность конечных состояний (на единичный интервал энергии).

Полная вероятность перехода P в состояние $\boldsymbol{k}_1$ с учетом обменных эффектов будет равна

$$P = \frac{2\pi}{\hbar}\rho(k_4)\left(|A-B|^2 + |A|^2 + |B|^2\right), \tag{5}$$

где

$$A = e^2 \int \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\psi_1^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_4^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\psi_3(\boldsymbol{r}_2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

и

$$B = e^2 \int \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\psi_1^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_4^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_1)\psi_3(\boldsymbol{r}_2)\,d\tau_1\,d\tau_2.$$

Волновые функции конечного состояния ψ_1, ψ_4 в приближении свободных электронов запишутся в виде, аналогичном ψ_2 и ψ_3. Рассмотрим интеграл A:

$$A = \frac{e^2}{L^6}\int e^{i(\boldsymbol{k}_3-\boldsymbol{k}_4)\boldsymbol{r}_2}\,d\tau_2 \int \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}e^{i(\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1)\boldsymbol{r}_1}\,d\tau_1.$$

После интегрирования по координатам первого электрона для A получается выражение

$$A = \frac{4\pi e^2}{L^6|\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1|^2}\int e^{i(\boldsymbol{k}_3-\boldsymbol{k}_4+\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1)\boldsymbol{r}_2}\,d\tau_2;$$

этот интеграл отличен от нуля при

$$\boldsymbol{k}_2 + \boldsymbol{k}_3 = \boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_4, \tag{6}$$

что следует из ортогональности волновых функций и выражает закон сохранения импульса при переходе. Таким образом:

$$A = \frac{4\pi e^2}{L^3|\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1|^2}; \tag{7}$$

для интеграла B получается аналогичное выражение:

$$B = \frac{4\pi e^2}{L^3|\boldsymbol{k}_3 - \boldsymbol{k}_1|^2}.$$

Для свободных электронов плотность состояний на интервал энергии в элементе телесного угла определяется выражением

$$\rho_1(\boldsymbol{k}_4, \theta, \varphi)\,d\theta\,d\varphi = \frac{mL^3}{8\pi\hbar^2}\boldsymbol{k}_4 \sin\theta\,d\theta\,d\varphi. \tag{8}$$

Законы сохранения (2) и (6) при фиксированных $\boldsymbol{k}_1$ и $\boldsymbol{k}_2$ определяют вектор $\boldsymbol{k}_3$ и одну составляющую вектора $\boldsymbol{k}_4$. Кроме того, условия (1) и (2) накладывают ограничения на значения двух других составляющих вектора $\boldsymbol{k}_4$. Находя $\boldsymbol{k}_3$ из (6) и подставляя полученное выражение в (2), получим

$$\boldsymbol{k}_2^2 - \boldsymbol{k}_4(\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1) - (\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2) = 0.$$

Выберем за ось z направление $\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1$; тогда

$$k_4 = \frac{\boldsymbol{k}_2^2 - (\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2)}{|\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1|\cos\theta}. \tag{9}$$

Учитывая условия (1) и (2), получим ограничения, налагаемые на значения угла θ:

$$\frac{\boldsymbol{k}_2(\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1)}{|\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1|\sqrt{k_F^2 + k_2^2 - k_1^2}} \leqslant \cos\theta \leqslant \frac{\boldsymbol{k}_2(\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1)}{|\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1|\,k_F}.$$

На угол φ никаких ограничений не налагается.

Подставляя (9) в (8) и интегрируя последнее выражение по возможным значениям углов θ и φ, получим выражение для плотности состояний с учетом ограничений, налагаемых соотношениями (1), (2) и (6):

$$\rho(k_4) = \frac{mL^3}{8\pi^2\hbar^2} \frac{\boldsymbol{k}_2(\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1)}{|\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1|} \ln \frac{k_F^2 + k_2^2 - k_1^2}{k_F^2} \tag{10}$$

Поскольку выражения (1), (2) и (6) симметричны относительно векторов $\boldsymbol{k}_2$ и $\boldsymbol{k}_3$, выражение для $\rho(k_4)$ можно еще записать в виде

$$\rho(k_4) = \frac{mL^3}{8\pi^2\hbar^2} \frac{\boldsymbol{k}_3(\boldsymbol{k}_3 - \boldsymbol{k}_1)}{|\boldsymbol{k}_3 - \boldsymbol{k}_1|} \ln \frac{k_F^2 + k_3^2 - k_1^2}{k_F^2}.$$

Полная вероятность перехода на уровень $\boldsymbol{k}_1$ определяется интегрированием выражения (5) по всем возможным значениям $\boldsymbol{k}_2$ и $\boldsymbol{k}_3$, определяемым по (1).

Интегралы от $|A|^2$ и $|B|^2$ будут равны, поскольку выражения для A и B, так же как и выражение для ρ, симметричны относительно векторов $\boldsymbol{k}_2$ и $\boldsymbol{k}_3$. Интеграл от $|A - B|^2$ весьма сложен. Поэтому в настоящей работе этот интеграл не вычислялся.

Вычислим результат интегрирования выражения

$$\frac{2\pi}{\hbar}|A|^2\rho(k_4)$$

по всем возможным состояниям второго электрона, характеризуемым вектором $\boldsymbol{k}_2$:

$$W_A(k_1) = \frac{L^3}{(2\pi)^2\hbar} \int_{k_1}^{k_F} k_2{}^2\, dk_2 \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} |A|^2 \rho(k_4)\, d\varphi.$$

Подставляя выражения для A и $\rho(k_4)$ по (7) и (10) и выполняя интегрирование по φ, получим

$$W_A(k_1) = \frac{me^4}{\pi\hbar^3} \int_{k_1}^{k_F} k_2{}^2 \ln \frac{k_F^2 + k_2^2 - k_1^2}{k_F^2}\, dk_2 \int_0^{\pi} \frac{\boldsymbol{k}_2(\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1)}{|\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1|^5} \sin\theta d\theta; \tag{11}$$

этот интеграл логарифмически расходится при всех значениях k_1, кроме $k_1 = 0$. При $k_1 = 0$ интеграл не зависит от k_1 и равен

$$W_A(0) = \frac{\pi me^4}{12\,\hbar^3},$$

что соответствует энергетической ширине, равной 7,0 eV. Следовательно, в пренебрежении интегралом от $|A - B|^2$ ширина уровня $k_1 = 0$ равна 14,0 eV.

В работе [4] из-за неточностей в расчетах интеграл, определяющий $W_A(k_1)$, расходится как $1 \mid \boldsymbol{k}_1 - \boldsymbol{k}_2 \mid$ при $\boldsymbol{k}_2 \to \boldsymbol{k}_1$, и конечного значения не получается даже для $k_1 = 0$.

Расходимость интеграла (11) при $k_1 \neq 0$ обусловлена выбором кулоновского выражения для энергии взаимодействия двух электронов. В действительности взаимодействие двух электронов в полосе проводимости будет ослаблено экранирующим влиянием остальных электронов полосы.

Выберем, следуя [5], выражение для энергии взаимодействия двух электронов полосы проводимости в виде

$$U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = e^2 \frac{e^{-\varkappa(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|)}}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|},$$

параметр α согласно [5] имеет порядок $1 \div 2\ \text{Å}^{-1}$. Тогда, для интег- а A в выражении (5) получим

$$A = \frac{e^2}{L^6}\int e^{i\,(k_3-k_4)\,r_2}\,d\tau_2\int\frac{1}{|\,r_1-r_2\,|}e^{i\,(k_2-k_1)\,r_1}\,e^{-\alpha\,(|r_1-r_2|)}\,d\tau_1.$$

Выполняя интегрирование по координатам первого и второго элек- нов, находим

$$A = \frac{4\pi e^2}{L^3\,(|\,\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1\,|^2+\alpha^2)} \tag{12}$$

$$\boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{k}_3=\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_4.$$

Выражение для $W_A(k_1)$ получается аналогично выражению (11) из) и (12) интегрированием по всем возможным состояниям второго ктрона:

$$W_A(k_1) = \frac{me^4}{\pi\hbar^3}\int\limits_{k_1}^{k_F}k^2{}_2\ln\frac{k_F^2+k_2^2-k_1^2}{k_F^2}\,dk_2\int\limits_0^{\pi}\frac{[\boldsymbol{k}_2^2-(\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{k}_1)]\sin\theta}{(|\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1|)\,[|\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1|^2+\alpha^2]^2}\,d\theta.$$

Выполняя интегрирование по θ, получим

$$W_A(k_1) = \frac{me^4}{\pi\hbar^3}\int\limits_{k_1}^{k_F}\frac{k_2^2}{2}\left\{\frac{4k_2}{[(k_2-k_1)^2+\alpha^2]\,[(k_2+k_1)^2+\alpha^2]}-\frac{1}{k_2\,\alpha^2}+\right.$$
$$\left.+\frac{\alpha^2+k_2^2-k_1^2}{2k_2k_1\alpha^3}\operatorname{arctg}\frac{2k_1\alpha}{\alpha^2+k_2^2-k_1^2}\right\}\ln\frac{k_F^2+k_2^2-k_1^2}{k_F^2}\,dk_2. \tag{13}$$

Выражение (13) конечно для любых значений $\boldsymbol{k}_1$. Полная вероят- ть перехода на уровень k_1 в пренебрежении обменными эффектами дет равна $2W_A(k_1)$.

На рис. 1 изображена зависимость величины расширения уровней от положения в полосе. Вероятность $W_A(k_1)$ вычислялась численным тегрированием выражения (13). Кривая *1* получена при $E_F = \hbar^2 k_F^2/2m = 7\text{eV}$ и $E_\alpha = \hbar^2\alpha^2/2m = 4\text{eV}$, что ответствует положению поверхности Фер- у меди и $\alpha = 1\text{Å}^{-1}$. Кривая *2* соответ- вует $E_F = 3{,}2$ eV (положение поверхности рми у натрия) и $\alpha = 0{,}75\ \text{Å}^{-1}$.

Как видно из рис. 1, расширение уров- й в полосе проводимости очень мало у аницы полосы и резко возрастает для ниж- х уровней.

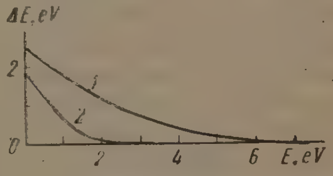


Рис. 1. Зависимость ширины уровней от их энергии

Без учета расширения уровней распределение состояний по энергиям $E)$ совпадает с распределением электронов по энергиям $N_1(E)$. Если же еет место расширение уровней, то $N_1(E)$ может существенно отличаться $N(E)$. Действительно, в этом случае величины $N_1(E)$ и $N(E)$ будут свя- ны соотношением, являющимся естественным обобщением интегрального авнения типа свертки, к решению которого сводится «исправление» нтгеновских спектров [1], на случай ядра с переменным параметром:

$$N_1(E) = \frac{1}{\pi}\int\limits_0^{E_F}\frac{N(t)}{a(t)\left[1+\left(\frac{t-E}{a(t)}\right)^2\right]}\,dt, \tag{14}$$

где форма расширенного уровня E принята дисперсионной и $a(E)$ — ее полуширина. Кроме того, предполагается, что $N(E)$ равно нулю вне интервала ($0—E_F$), где E_F — энергия поверхности Ферми.

Если расширения уровней нет, то $a(E) = 0$ для всех E и из выражения (14) следует

$$N_1(E) = N(E).$$

Необходимо подчеркнуть, что в большинстве физических явлений важно знание распределения $N_1(E)$ электронов по энергиям, но не распределения $N(E)$ состояний по энергиям, так как именно $N_1(E)$ выявляется в экспериментах по исследованию формы энергетических полос твердого тела.

Функция $N_1(E)$, определяемая выражением (14), отлична от нуля при любых конечных значениях E в противоположность функции $N(E)$. Поэтому такое понятие, как ширина кривой распределения электронов по энергиям, определенная по ее основанию, оказывается несколько условным. Можно говорить о ширине кривой $N_1(E)$, имея в виду область энергий, в которой $N_1(E)$ заметно отлично от нуля. Определенная таким образом ширина будет превосходить ширину кривой распределения состояний по энергиям.

При экспериментальном определении распределения состояний по энергиям $N(E)$ из энергетической полосы тем или иным способом удаляется электрон. Поэтому экспериментально определяется не функция $N(E)$, а произведение $N(E)$ на вероятность перехода $P(E)$. Последняя оценивается, исходя из различных соображений, и существенно различна для разных явлений.

Влияние вероятности перехода следует учитывать и при определении распределения электронов по энергиям $N_1(E)$. С учетом вероятности перехода $P(E)$ выражение (14) должно быть заменено на более общее:

$$N_1(E) = \frac{1}{\pi}\int_0^{E_F} \frac{N(t)\,P(t)}{a(t)\left[1+\left(\frac{t-E}{a(t)}\right)^2\right]}\,dt. \qquad (15)$$

Важно подчеркнуть, что теперь вероятность рентгеновского перехода входит под интеграл. В работе Ландсберга [4] интенсивность эмиссионной полосы находится умножением $N_1(E)$, определяемого по (14), на вероятность перехода, что неправильно.

Согласно (15), функция $N_1(E)$ выражает распределение по энергиям электронов, участвующих в данном явлении. Так как вероятность $P(E)$ различна для различных явлений, то и $N_1(E)$ также будет различным. Таким образом, для конкретного физического явления имеет значение величина $N_1(E)$, и сравнение данных по форме энергетических полос, получаемых в различных экспериментах, становится нетривиальным.

При таком сравнении необходимо исключить влияние вероятности перехода. Следовательно, задача сводится сначала к нахождению произведения $N(E) \cdot P(E)$ решением уравнения (15), а затем исключению $P(E)$ расчетом этой функции и нахождению распределения плотности состояний по энергиям $N(E)$. Именно найденные таким образом функции могут быть сопоставлены. Наоборот, если известно $N(E)$, то, зная $P(E)$ и $a(E)$ по соотношению (15), можно найти распределение электронов по энергиям $N_1(E)$, которое должно сравниваться с экспериментально наблюдаемой кривой. Аналогично следует поступать и при сравнении теоретических и экспериментальных данных.

Для подтверждения высказанных выше общих соображений были проведены расчеты формы эмиссионных полос рентгеновских K-, L- и M-спектров, в приближении свободных электронов. В этом случае $N(E) \sim E^{1/2}$. Вероятность переходов электронов из полосы проводимости на уровни p-симметрии не зависит от E, а для уровней s-симметрии пропорциональ-

E. Такая зависимость вероятности переходов от энергии справедлива, рого говоря, только для начала полосы. Однако для простоты предполоим, что эта зависимость справедлива для всей заполненной части полосы.

Тогда $N(E)P(E) \sim E^{1/2}$ для переходов на уровень p-симметрии, т. е. ля L- и M-спектров, и $N(E)\,P(E) \sim E^{3/2}$ для переходов на уровень s-симметрии, т. е. для K-спектров. Интеграл (15) вычислялся численно. Значения $a(E)$ брались по данным рис. 1 (кривая *1*).

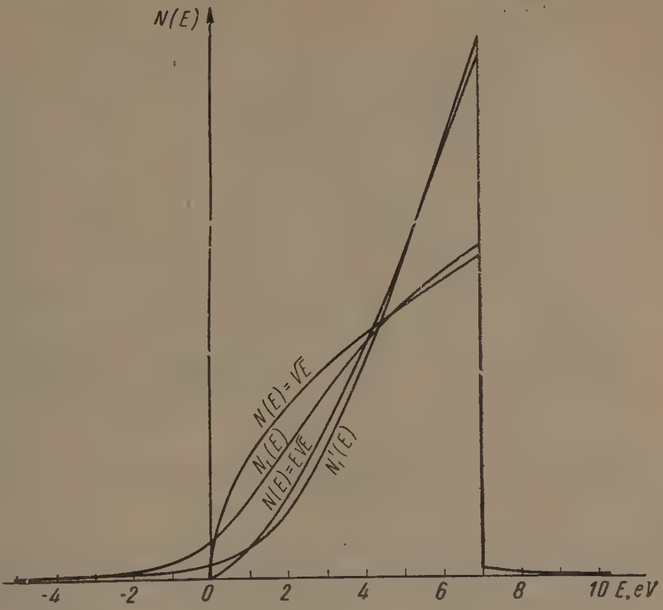


Рис. 2. Форма распределения электронов по состояниям для свободных электронов с учетом расширения уровней

C. E. A.
BIBLIOTHÈ
S.P.C.H.E

На рис. 2 приведены результаты вычислений. Кривая $N_1(E)$ соответствует случаю $N(E)P(E) \sim E^{1/2}$, т. е. должна отображать форму L- и M-спектров. Кривая $N_1'(E)$ соответствует случаю $N(E)P(E) \sim E^{3/2}$, т. е. должна отображать форму K-спектров. Относительный масштаб кривых выбран так, чтобы площади, ограниченные кривыми, были равны. Как видно из рис. 2, форма кривых $N_1(E)$ существенно отличается от формы исходных кривых $N(E)P(E)$. Обращает на себя внимание отсутствие на кривых $N_1(E)$ резкого стремления к нулю при $E \to 0$, в противоположность исходным кривым. Участки кривых, расположенные в области отрицательных энергий, представляют длинноволновые «хвосты», действительно наблюдаемые у эмиссионных полос. Как явствует из рис. 2, следует ожидать, что хвосты K-полос будут менее резко выражены, чем у L_{III}-полос. Этот вывод действительно подтверждается экспериментом [3].

Начиная от поверхности Ферми в сторону больших энергий, кривые $N_1(E)$ имеют коротковолновые хвосты. Наличие таких хвостов у эмиссионных полос также хорошо известно. Интересно отметить, что на оптических спектрах поглощения меди [6] (съемки производились при 4,2°K) после резкого края поглощения около 0,55 μ, в сторону больших длин волн тянется хвост, наблюдаемый до 2 μ. Можно полагать, что хвост также связан с расширением уровней в полосе проводимости меди.

В целом форма кривых $N_1(E)$ несравненно лучше согласуется с формой эмиссионных полос (металлов 2-го и 3-го периодов), чем форма исходных кривых $N(E)P(E)$. Подтверждением этому служит также вычисление формы эмиссионной L_{III}-полосы натрия. Электроны полосы проводи-

мости натрия с хорошей степенью точности можно полагать свободны
Поэтому можно считать, что для натрия $N(E) \sim E^{1/2}$ и зависимость расши
ния уровней от энергии выражается кривой *2* рис. 1. Результаты вычис
ния формы L_{III}-полосы натрия приведены на рис. 3. Кривая *1* представля
$N_1(E)$, кривая *2* — форму L_{III}-полосы натрия, по данным [7], кривая *3*

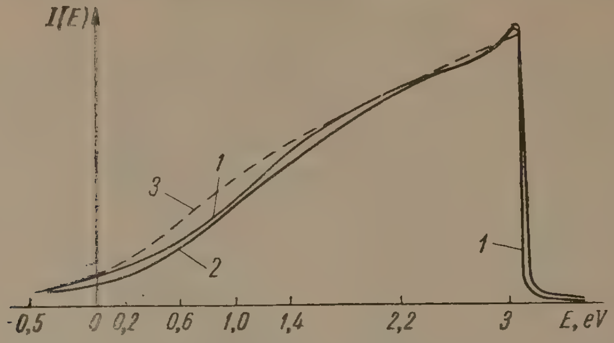


Рис. 3. Экспериментальная и теоретическая (с учетом расширения уровней) форма эмиссионной L_{III}-полосы натрия

теоретическую форму L_{III}-полосы натрия, полученную в [4]. Из рис. 3 ви
но, что кривые *1* и *2* практически совпадают.

Интересно отметить, что эффект расширения уровней в полосе пр
водимости позволяет объяснить существование у L_{III}-полосы Na пи
около поверхности Ферми. Если $a(E)$ стремится к нулю при $E \to$
медленнее, чем $(E - E_F)$, то как следует из выражения (15), $N_1(E$
обращается в бесконечность. Из выражения (13) для $W_A(k_1)$ сл
дует, что $a(E)$ стремится к нулю при $E \to E_F$, как $(E - E_F)^2$. Таки
образом, $N_1(E_F)$ конечно, но принимает большие значения, что прив
дит к появлению пика около поверхности Ферми. Именно такой п
имеется на экспериментальной кривой Скиннера [7] и не получает объя
нения у Ландсберга [4]. Из проведенного рассмотрения следует, ч
величина пика определяется поведением $a(E)$ вблизи E_F. Следовател
но, на величине пика будут существенно сказываться тепловое разм
тие поверхности Ферми и электронно-фононные соударения. Эти соо
ражения могут объяснить отсутствие аналогичного пика у L_{III}-полос
Na, полученной другими авторами.

Представление о расширении уровней в энергетических полосах п
зволяет объяснить также форму K_{β_5}-эмиссионной полосы переходны
элементов. Как известно, K_{β_5}-полоса имеет большой длинноволнов
хвост, вследствие чего ширина ее имеет аномально большую величин
Можно полагать, что это явление также связано с расширением уровне
в $3d$-$4sp$-полосах переходных металлов. Прямое вычисление величин
этого расширения в случае переходных металлов весьма сложно. Однак
можно полагать, что оно во всяком случае не меньше, чем полученн
выше в приближении свободных электронов. Действительно, $3d$-$4sp$-п
лоса переходных элементов содержит от 8 до 11 электронов, тогда ка
в полосе проводимости металлов 2-го и 3-го периодов находятся 1—
электрона. Бо́льшая плотность заполненных состояний в первом случа
при прочих равных условиях должна увеличивать вероятность заполн
ния вакансий и, следовательно, ширину уровней полосы. Таким обр
зом, следует ожидать, что расширение уровней в $3d$-$4sp$-полосе име
величину порядка 5eV для нижних уровней. Такая величина впол
объясняет наличие большого длинноволнового хвоста у K_{β_5}-линии.

Из общих соображений, основанных на рассмотрении симметрии р
шеток элементов Cu, Ni и Fe, следует [8], что $3d$-полоса этих элемент

должна иметь два максимума плотности состояний. Этот вывод в общем подтверждается всеми теоретическими расчетами, исходящими из различных приближений. Однако ни на рентгеновских K-, L- и M-спектрах, ни на ультрафиолетовых оптических спектрах этих элементов двух максимумов не наблюдается. Это несоответствие можно объяснить большим рас-

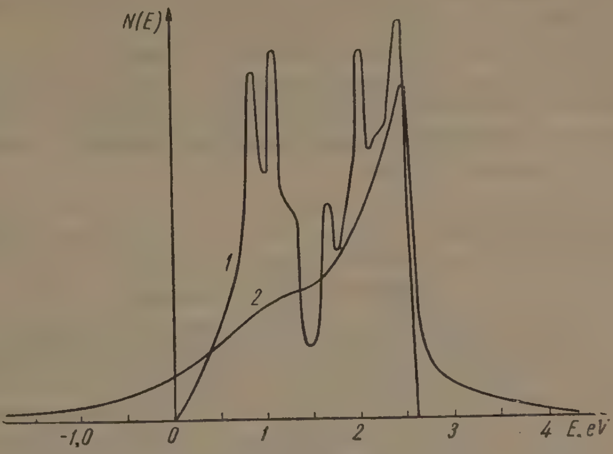


Рис. 4. Влияние расширения уровней на форму $3d$-полосы

ширением уровней в области более глубоко расположенного максимума, в результате чего он фактически исчезает на кривых $N_1(E)$. В работе [2] приведена форма K_{β_5}-полосы указанных элементов, исправленная на ширину K-уровня. У никеля и железа на длинноволновой стороне исправленных кривых имеется флуктуация, которую можно рассматривать как проявление второго максимума плотности состояний $3d$-полосы. Положение флуктуации у железа хорошо совпадает с положением второго максимума на кривых $N(E)$ по вычислениям [9].

Отсутствие такой флуктуации на исправленной K_{β_5}-полосе меди объясняется большим расширением уровней в области второго максимума по сравнению с Ni и Fe. Бóльшая величина расширения связана с большей шириной заполненной части полосы проводимости у меди (~7 eV) по сравнению с Fe и Ni (~4—5 eV).

Для грубой оценки величины расширения, необходимого для исчезновения второго максимума кривой плотности состояний, были проведены следующие вычисления. Кривая $N_1(E)$ для железа получалась по соотношению (15) из кривой $N(E)$ для $3d$-полосы, взятой по работе [8] (рис. 4, кривая *1*). $P(E)$ полагалось постоянным. Зависимость расширения $a(E)$ от энергии выбиралась линейной при $a(E)$, равном нулю на конце полосы. Результаты вычисления приведены на рис. 4: кривая *2* получена при $a(0) = 2$ eV, что соответствует полному расширению в 4 eV. Проведенные вычисления показывают, что уже такого сравнительно небольшого расширения достаточно для исчезновения на кривой $N_1(E)$ второго максимума и появления большого длинноволнового хвоста.

Выше указывалось, что расширение уровней в энергетических полосах твердого тела присуще любому методу исследования энергетических полос. В качестве второго примера можно взять фотоэффект. В работе [9] приводится распределение электронов по энергиям для внешнего фотоэффекта у натрия и калия. Оказывается, что при энергиях фотонов $h\nu$, бóльших, чем сумма работы выхода φ и энергии Ферми E_F, наблюдается относительно большое число медленных электронов с энергией, меньшей, чем $h\nu - (\varphi + E_F)$. Получается, что ниже начала полосы проводимости имеется непрерывный спектр электронов. Не обсуждая подробно возможных объяснений этого явления (см. [10]), нужно указать, что наличие таких медленных электронов можно объяснить, исходя из вида кривых $N_1(E)$ (рис. 2 и 3), длинноволновые хвосты которых соответствуют электронам, находящимся ниже начала полосы (кривой $N(E)$).

Указание на возможную роль эффекта расширения уровней полосы проводимости в явлениях электропроводности имеется в работах Пайерлса и Самойловича (см. у Иоффе [11], стр. 229).

Таким образом, в настоящей работе показано, что

1) расширение уровней в энергетических полосах твердого тела объясняет некоторые особенности рентгеновских спектров и

2) расширение уровней в энергетических полосах имеет общее значение для физики твердого тела.

Ростовский-на-Дону
гос. университет

Цитированная литература

1. Блохин М. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 142 (1956).
2. Блохин М. А., Саченко В. П., Изв. АН СССР, Сер. физ., 21, 1343 (1957).
3. Skinner H. W. B., Philos. Trans. Roy. Soc., London, A,239, 95 (1940).
4. Landsberg P. T., Proc. Phys. Soc., A, 62, 806 (1949).
5. Cauchois Y., Mott N. F., Phyl. Mag., 40, 1260 (1949).
6. Biondi M. A., Phys. Rev., 96, 534 (1954).
7. Skinner H. W. B., Repts Progr. Phys., 5, 257 (1938).
8. Koster G. F., Phys. Rev., 98, 901 (1954).
9. Manning M. F., Phys. Rev., 63, 190 (1943).
10. Dickey J., Phys. Rev., 81, 612 (1950).
11. Иоффе А. Ф., Физика полупроводников.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Р. Л. БАРИНСКИЙ и Е. Г. НАДЖАКОВ

РАСЧЕТ ЗАРЯДА АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ ПО РЕНТГЕНОВСКИМ *K*-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

В работе [1] был предложен новый метод расчета рентгеновских K-спектров поглощения атомов в молекулах, позволяющий в принципе определить эффективное квантовое число поглощающего атома и его полный заряд, в поле которого двигается вырванный из K-оболочки атома электрон. Такой расчет удалось осуществить [1] в нескольких простых случаях (K-спектры поглощения свободных атомов аргона, неона, молекул газов Cl_2 и Br_2, иона Zn^{2+} в растворе), которые обеспечивали эффективную проверку применимости метода расчета, так как величину заряда поглощающего атома в этих случаях можно было считать заранее известной. Полученные в результате расчета значения заряда на периферии * атомов аргона, неона, хлора, брома и Zn^{2+} довольно точно совпали с этими известными величинами.

В настоящей работе предложенный метод использован для расчета рентгеновских K-спектров поглощения атомов в других, более сложных, молекулах газов и кристаллах, где заряд атома a priori не известен. При этом выбраны такие соединения, где можно предполагать не слишком большие отступления от центральной симметрии поля в окрестности поглощающего атома. В этих случаях K-спектр поглощения можно, по-видимому (как и в [1]), приближенно представить в виде ридберговской серии линий поглощения и истинного края. Согласие теории с экспериментом явилось бы дополнительным подтверждением справедливости такого предположения.

Для расчета основного K-края поглощения использовались формулы

$$\left.\begin{aligned}\mathscr{E}_n &= \mathscr{E}_\infty - \frac{\eta^2}{n^2}\,\mathrm{Ry},\\ \mathscr{E}_{n+1} &= \mathscr{E}_\infty - \frac{\eta^2}{(n+1)^2}\,\mathrm{Ry},\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{\pi\Gamma\tau_n}{\tau_\infty} &= 4\eta^2\,\frac{n^2-1}{n^5},\\ \frac{\pi\Gamma\tau_{n+1}}{\tau_\infty} &= 4\eta^2\,\frac{(n+1)^2-1}{(n+1)^5},\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

приведенные в работе [1], где $\mathscr{E}_n$, $\mathscr{E}_{n+1}\ldots$ — энергии последовательных линий поглощения серии Ридберга; $\mathscr{E}_\infty$ — энергия предела серии; η — полный заряд поглощающего атома (равный единичному положительному заряду в K-оболочке плюс эффективный заряд (η') на периферии атома); n — эффективное квантовое число, увеличивающееся на единицу для каждой последующей линии поглощения; τ_n, $\tau_{n+1}\ldots$ — высота в максимуме последовательных линий поглощения; τ_∞ — интенсивность непрерывного поглощения (высота истинного края); Г — полная ширина линий поглощения (в ридбергах) на половине их высоты; Ry — постоянная Ридберга.

---

* Под периферией атома подразумевается область за пределами его заполненных оболочек.

В совокупности формулы (1) и (2) представляют собой систему из нескольких уравнений, которые дают возможность при заданных значениях Г, η и n воспроизвести всю форму основного края поглощения. Величину Г можно оценить непосредственно из эксперимента, а значения η и n определяются таким образом, чтобы найденная из расчета форма края совпала с экспериментальной. Так как при расчете K-спектров поглощения стоит задача воспроизвести форму основного края на всем его протяжении, такая процедура позволяет уменьшить влияние различных ошибок (как экспериментальных, так и расчетных, связанных с неточным определением параметров края) на определение η и n. Метод особенно чувствителен к определению величины η (см. рис. 1 в работе [1]).

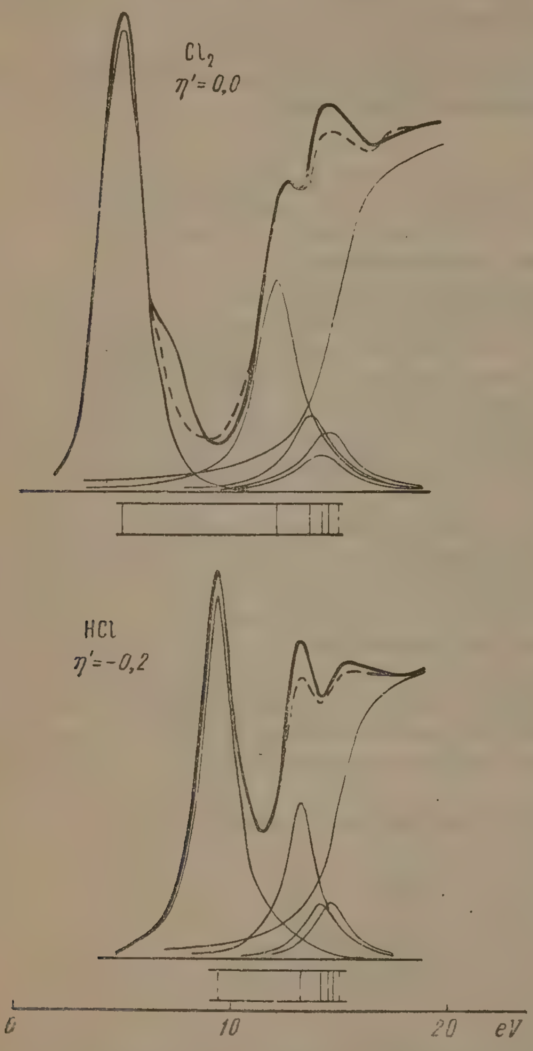


Рис. 1. K-спектры поглощения хлора в Cl_2 и HCl. Здесь и дальше: сплошная жирная линия — экспериментальная кривая поглощения; пунктир — суммарная теоретическая кривая; сплошные тонкие линии — истинный край и линии поглощения, местоположение которых указано вертикальными штрихами под рисунком

В выборе значений Г, η и n имеется известный произвол (связанный с нечеткой структурой экспериментальной кривой поглощения). Это, однако, не значит, что любая форма основного края может быть воспроизведена таким способом. Действительно, процедуру определения η [illegible] можно еще приближенно рассматривать (особенно в тех случаях, когда имеется более четкая структура края) как решение нескольких уравнений (1) и (2) с двумя неизвестными. Поэтому можно воспроизвести только такие кривые, которые удовлетворяют условию совместимости этих уравнений. Таким образом, мы получаем также и экспериментальную проверку теории.

При практическом расчете основного K-края поглощения по формулам (1) и (2) с целью определения значений η и n учитывались обычно четыре-пять последовательных линий поглощения (четыре-пять уравнений каждой системы (1), (2)), форма которых предполагалась дисперсионной с одним и тем же значением ширины Г. Форма истинного края выбиралась в виде арктангенсоиды (шириной Г). Первое приближение для η и n находилось при помощи первых двух уравнений системы (1),(2).

Параметры Г, τ_n, τ_∞ и $\mathcal{E}_\infty - \mathcal{E}_n$ в этих двух уравнениях измерялись следующим образом. Значение Г определялось из длинноволновой ветви экспериментального края. В качестве второго параметра использовалось, как правило, отношение высоты первой линии поглощения, наиболее четко выделяющейся на экспериментальной кривой, к истинному краю (τ_n/τ_∞). При этом следует иметь в виду, что в формулах (2) фигурирует отношение площади (а не высоты) линии поглощения к высоте истинного края ($\pi\Gamma\tau_n/\tau_\infty$). Поэтому экспериментальные ошибки, вызванные неправильным выбором толщины поглотителя и приводящие к особенно сильному искажению первой линии поглощения, или расширение этой линии, обусловленное расщеплением уровней в поле молекулы или кристалла (см., например, спектр цинка в $Zn(C_6H_5)_2$ на рис. 4), значительно меньше сказываются на результатах расчета, чем это было бы в том случае, если бы в (2) стояло отношение высоты линии к высоте края. Третьим параметром служило либо гипотетическое расстояние между первой линией поглощения и истинным краем ($\mathscr{E}_\infty - \mathscr{E}_n$), либо расстояние между первыми двумя линиями поглощения ($\mathscr{E}_{n+1} - \mathscr{E}_n$), если вторая линия поглощения выражена на экспериментальной кривой достаточно четко. В дальнейшем значения всех трех параметров (а вместе с ними значения η и n) уточнялись при помощи остальных уравнений системы (1), (2) таким образом, чтобы добиться совпадения расчетной суммарной кривой с экспериментальной. Ошибка в найденном таким способом значении η лежит в интервале $2 \div 10\%$.

Молекула	Поглощающий атом	n	η'	Заряд по Паулингу
Cl_2 газ	Cl	1,18	$+0,0_1$	0
HCl газ	Cl	1,25	$-0,2$	$-0,17$
$GeBr_4$ газ	Ge	1,9	$+0,7_5$	$+0,8$
	Br	1,33	$-0,1_5$	$-0,2$
GeH_4 газ	Ge	2,1	$+0,2$	$+0,2$
$ZnBr_2$ газ	Zn	1,9	$+0,5$	—
	Br	1,08	$-0,2_4$	—
$Zn(C_6H_5)_2$ кристалл	Zn	1,12	$+0,2$	$+0,3$
$Zn(C_5H_7O_2)_2$ кристалл	Zn	2,4	$+1,8$	$+1,0$
$K_3Fe(CN)_6$ кристалл	Fe	1,7	$+1,0$	—
$Fe(CO)_5$ газ	Fe	1,3	$+0,4$	—
жидкость		1,3	$+0,4$	—
K_2CrO_4 кристалл	Cr	1,04	$\pm0,_1$	—
$Cr(CO)_6$ газ	Cr	1,4	$+0,4$	—
кристалл		1,4	$+0,4$	—

Результаты расчета K-спектров поглощения некоторых атомов в различных химических соединениях представлены на рис. 1—6. Экспериментальные кривые K-поглощения взяты из работ [2—6]. Значения эффективного квантового числа n и эффективного заряда $\eta' = \eta - 1$, полученные при расчете, приведены в таблице. В последней графе таблицы показаны величины зарядности этих атомов в соединениях, вычисленные по методу Паулинга [7] из значений электроотрицательности. В случае цинка электроотрицательность была найдена из рентгеновского спектра цинка в $ZnBr_2$ и полученное значение 1,65 использовано для расчета зарядности цинка в соединениях $Zn(C_6H_5)_2$ и $Zn(C_5H_7O_2)_2$. Как видно из таблицы, метод Паулинга, несмотря на всю его ограниченность, в простейших случаях дает такое же значение заряда атома, какое получается из рентгеновских спектров. Для четырех последних соединений применение метода Паулинга, по-видимому, нецелесообразно; поэтому соответствующие данные в таблице отсутствуют.

Из данных таблицы видно, что в случае молекулы $ZnBr_2$ эффективный заряд $+0,5$, сосредоточенный в районе цинка, примерно равен по абсолютной величине и противоположен по знаку сумме эффективных зарядов, каждый из которых (—0,24) сосредоточен в районе одного из атомов брома. Аналогичная картина имеет место (в пределах ошибок расчета) в случае молекулы $GeBr_4$. Отсюда следует естественный вывод об электрической нейтральности всей молекулы, что еще раз указывает на то, что получаемые данным методом эффективные заряды атомов в химических соединениях имеют вполне реальный физический смысл.

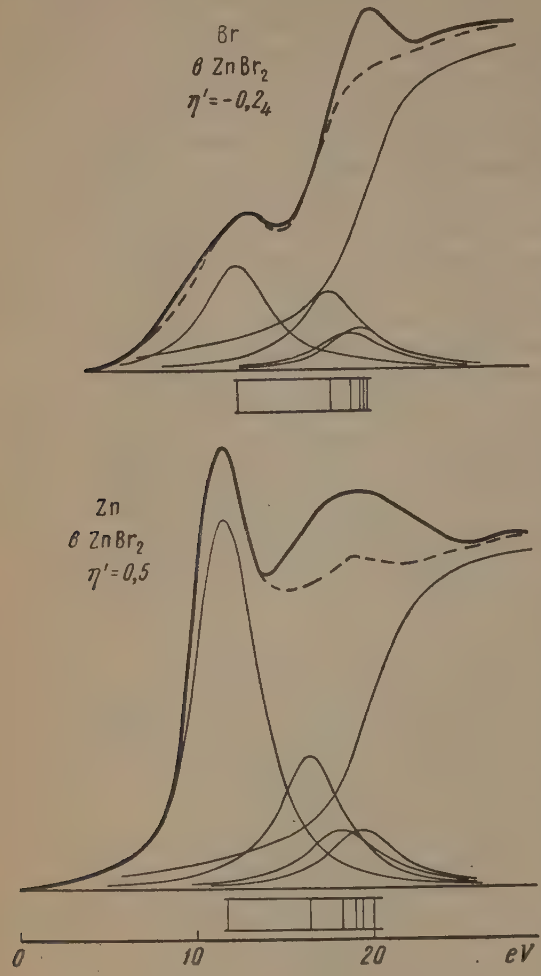


Рис. 2. *K*-спектры поглощения цинка и брома в газообразной молекуле $ZnBr_2$. Оба спектра расположены таким образом, чтобы пределы их серий Ридберга совпали

Данные таблицы показывают также, что заряд центрального атома в комплексе практически не зависит от агрегатного состояния вещества и определяется в основном характером ближайшего окружения. Влияние кристаллического поля сказывается лишь (как это отмечают и авторы работы [6]) на некотором сглаживании структуры спектра.

В некоторых *K*-спектрах поглощения, например хлора в Cl_2 (на правой стороне первой линии поглощения, см. рис. 1), цинка и брома в $ZnBr_2$, германия в $GeBr_4$, наблюдается дополнительный максимум поглощения, происхождение которого не удается понять в рамках простой модели с одной серией Ридберга. Возможно, что возникновение этого максимума связано с наличием молекулярного уровня, попадая на который *K*-электрон разрыхляет одну из химических связей. Можно предполагать, что такой уровень появляется и вследствие другой причины, например расщепления первых уровней серии Ридберга в поле молекулы.

Таким образом, результаты расчета дают основание представить себе следующую картину: в процессе *K*-поглощения фотоэлектрон из *K*-оболочки атома переходит (хотя бы для первых линий поглощения) не на периферию всей молекулы, как это предполагалось ранее [8], а в непосредственную окрестность поглощающего атома и двигается в поле единичного положительного заряда атома (дырка в *K*-оболочке) плюс эффективный заряд на периферии этого атома, обусловленный вступлением атома в химическую связь и перераспределением электронной плотности его валентных электронов. В согласии с этой картиной находятся также величины радиусов первых свободных уровней энергии выброшенного *K*-электрона *, грубо оцененные на основании экспериментальных данных для η и n, следующих из расчета *K*-спектров поглощения указанных атомов.

---

* Грубо говоря, радиус сферы, внутри которой находится эффективный заряд атома.

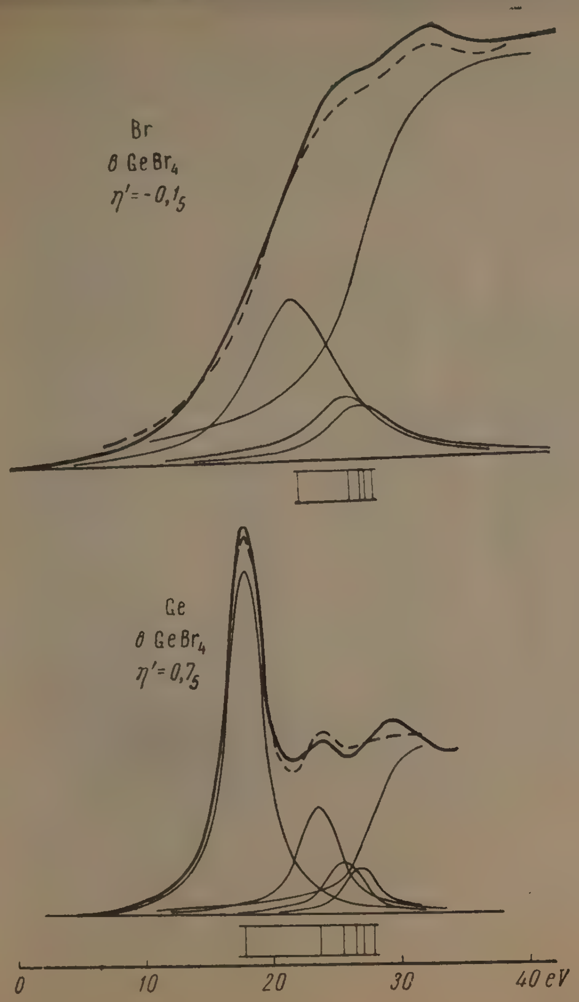


Рис. 3

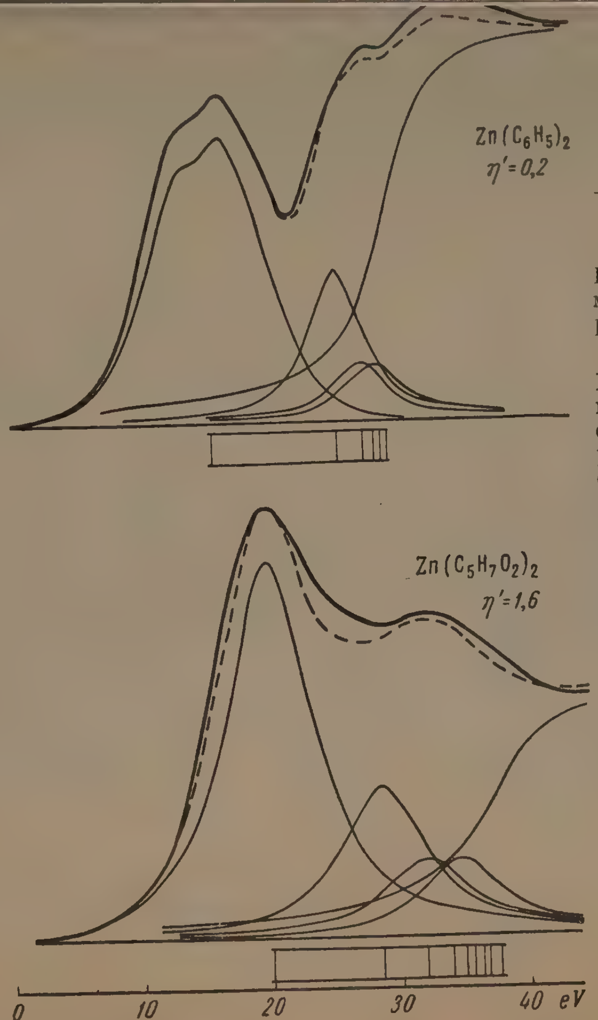


Рис. 4

Рис. 3. K-спектры поглощения германия и брома в газообразной молекуле $GeBr_4$. Оба спектра расположены таким образом, чтобы пределы их серий Ридберга совпали

Рис. 4. K-спектры поглощения цинка в комплексных соединениях. Взаимное расположение спектров взято из работы [5]. При расчете спектра $Zn(C_6H_5)_2$ площадь первой линии (имеющей форму неразрешенного дублета) взята непосредственно из экспериментальной кривой. Ширина остальных линий и истинного края выбрана таким образом, чтобы добиться наилучшего совпадения суммарной кривой (пунктир) с остальным участком спектра. Значение η' (в этом частном случае) меняется в интервале $0{,}2 \div 0{,}3$ при изменении площади первой линии в два раза

Эти величины оказались близкими к ковалентным радиусам хлора и брома в молекулах Cl_2 и Br_2 и ионному радиусу иона Zn^{2+} в растворе. Для атомов в других соединениях оцененные таким способом

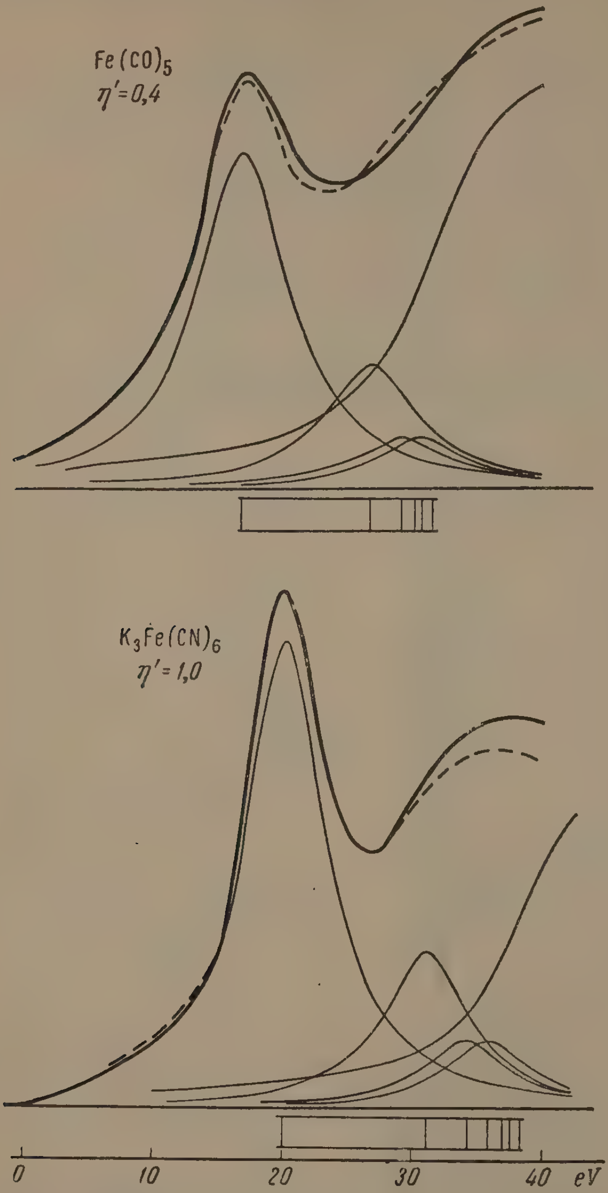


Рис. 5. *K*-спектры поглощения железа в комплексных соединениях. Взаимное расположение спектров взято из работы [5]

радиусы имеют промежуточные значения между ковалентными и ионными радиусами этих атомов и в основном правильно передают тенденцию в изменении величины радиуса при изменении зарядности соответствующего атома в разных соединениях.

Отсюда можно сделать вывод о том, что вырванный из *K*-оболочки атома электрон представляет собой в известном смысле «пробный заряд», помещенный в ту часть молекулы, которая находится в непосредственной окрестности исследуемого атома, и позволяет определить эффективный заряд в этой части молекулы. Исследуя *K*-спектры поглощения всех компоентов молекулы, можно, как это показано на примере спектров цинка и рома в $ZnBr_2$ и германия и брома в $GeBr_4$, определить эффективный заяд в различных частях молекулы.

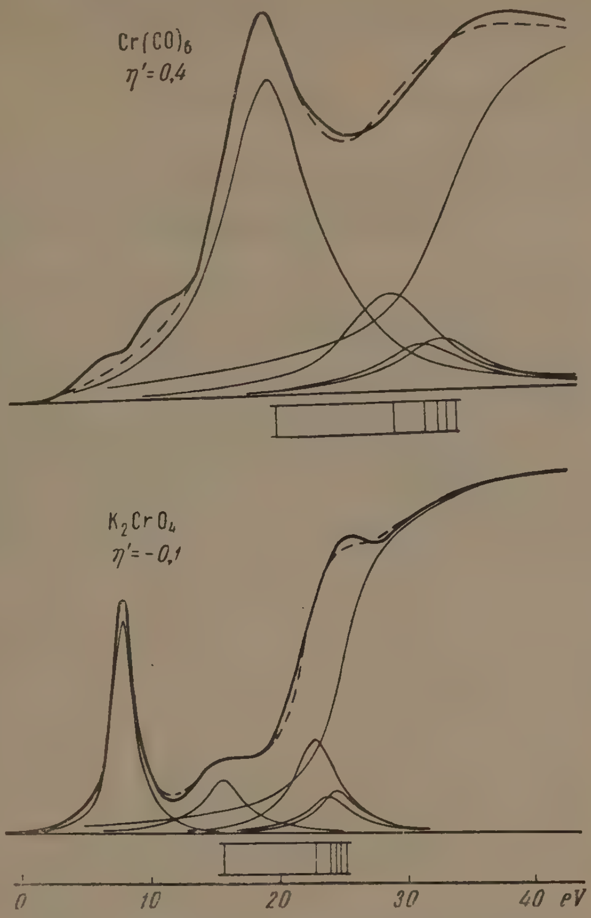


Рис. 6. *K*-спектры поглощения хрома в $Cr(CO)_6$ и K_2CrO_4. Взаимное расположение спектров взято из работы [5]. Расчет спектра K_2CrO_4 с использованием первой узкой линии поглощения невозможен. Этот результат еще раз подтверждает косвенные заключения о происхождении этой линии (гибридный 3*d*-уровень хрома), сделанные в работе [9])

При сравнении с другими существующими методами определения зарядов, например из дипольных моментов или (в последнее время) из ядерного квадрупольного взаимодействия, следует иметь в виду, что их применение ограничено случаями простейших, в основном двухатомных молекул, так как трудности определения возрастают по мере усложнения молекулы. В рассматриваемом здесь методе, наоборот, трудности определения заряда не увеличиваются, если симметрия молекулы не сильно отклоняется от сферической, и метод пригоден также и для сложных объектов.

Выводы

1. Предложенный в работе [1] метод использован для расчета рентгеновских *K*-спектров поглощения атомов в молекулах газов и кристаллах.

2. В результате расчета найдены значения эффективного заряда атомов в этих соединениях (таблица). В тех случаях, когда их можно сравнить

с другими данными, они находятся в хорошем согласии с последними. Показано также, что заряд центрального атома в комплексе определяется в основном характером его ближайшего окружения.

3. Показано, что, исследуя K-спектры поглощения различных компонентов молекулы, можно определить эффективный заряд в разных частях молекулы.

Институт редких элементов
Академии наук СССР
Физический институт
Болгарской Академии наук

Цитированная литература

1. Наджаков Е. Г., Баринский Р. Л., Докл. АН СССР 129, 1279 (1959).
2. Stephenson S. T., Krogstad R., Nelson W., Phys. Rev., 84, 806 (1951).
3. Нарбутт К. И., Докл. АН СССР, 93, 21 (1953); Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 780 (1956).
4. Glaser H., Phys. Rev., 82, 618 (1951).
5. Böke K., Z. phys. Chem., BRD, 10, 59 (1957).
6. Joos G., Peter K. H., Z. phys Chem., BRD, 18, 74 (1958).
7. Паулинг Л., Природа химической связи.— Госхимиздат, 1947.
8. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 23, 593 (1952).
9. Баринский Р. Л., Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., Докл. АН СССР, 83, 199 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. Г. НАДЖАКОВ и Р. Л. БАРИНСКИЙ

ОЦЕНКА ЗАРЯДА И ТИПА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ОСМИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ ПО $L_{\rm III}$-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Вопрос о природе сил химической связи в комплексных соединениях переходных элементов всегда привлекал к себе внимание большого числа исследователей. Особенно много работ посвящено изучению свойств комплексов переходных элементов первого периода. В последнее время эти работы пополнились исследованиями рентгеновских K-спектров поглощения атомов Cr, Mn, Fe, Co и Ni в комплексных соединениях [1—5].

В первых двух статьях авторы пытаются, помимо сведений о типе гибридизации орбит металлического атома, получить также данные о величине его заряда в комплексе. При этом, используя фактически один и тот же экспериментальный материал по рентгеновским спектрам, они приходят к прямо противоположным выводам о зарядности центрального атома в аналогичных по типу соединениях. Так, Кауэр [1] считает, что заряд Fe в $K_4Fe(CN)_6$ примерно равен +1, тогда как Бёке [2] оценивает тот же заряд в —4. Оба автора используют для такой оценки правило Кунцля или замкнутый цикл. Других объективных данных для суждения о величине заряда центрального атома в комплексе Кауэр и Бёке не имеют.

В работах [6, 7] был предложен метод расчета эффективного заряда атомов в молекулах и кристаллах по рентгеновским K-спектрам поглощения. Точность в определении величины заряда не хуже 10%. Применение этого метода к расчету K-спектров поглощения Fe, Cr и Zn в комплексных соединениях этих элементов позволило найти величину эффективного заряда атомов Fe, Cr и Zn.

В настоящей статье содержится экспериментальный материал по рентгеновским $L_{\rm III}$-спектрам поглощения Os в его комплексных соединениях. Следует отметить, что в противоположность рентгеновским спектрам переходных элементов первого периода рентгеновские спектры элементов группы палладия и платины совершенно не изучены. Весьма бедны также сведения о типе химической связи атомов этих элементов в комплексах.

Сравнительно недавно появились данные по измерению магнитной восприимчивости комплексов Os [8], на основании которых авторы делают некоторые выводы о типе гибридизации орбит осмия в этих соединениях. Там же обсуждается вопрос о возможном заряде атомов переходных элементов в комплексах. С этой точки зрения представляло также интерес попытаться применить описанный в [6, 7] метод расчета к $L_{\rm III}$-спектрам поглощения осмия (тем более, что разложение L-спектров на серию линий поглощения и истинный край до сих пор не предпринималось).

Методика эксперимента

$L_{\rm III}$-спектры поглощения Os исследовались на вакуумном рентгеновском спектрометре с изогнутым по радиусу 0,5 м кристаллом кварца (плоскость призмы). Спектры регистрировались счетчиком Гейгера в четвертом порядке отражения (дисперсия 3,85 X мм$^{-1}$), разрешающая способность ~8000. Анод—серебряный; линиями сравнения служили K_{β_1} Ni и $K_{\alpha_1\alpha_2}$Cu в третьем порядке отражения. Стабилизация анодного тока осуществлялась электронным стабилизатором с точностью 0,5%, стабилизация напряжения отсутствовала. Основной L_{III}-край поглощения Os исследовался по точкам через 0,05 мм при ширине щели перед счетчиком 0,04 мм.

Специальные исследования, имеющие целью получить с данной аппаратурой стабильную интенсивность и воспроизводимые результаты, показали, что большое одностороннее смещение интенсивности порядка десятков процентов, длившееся в течение нескольких часов, можно целиком устранить, расположив коллимирующие устройства таким образом, чтобы весь эффективный пучок рентгеновых лучей попадал на кристалл, не обрезаясь краями диафрагм. Это доказывает, что рассматриваемое явление связано с перемещением фокусного пятна на аноде разборной рентгеновской трубки. Таким способом можно получить воспроизводимые значения интенсивности рентгеновых лучей (с точностью $\pm 2\%$) даже после напускания воздуха в бак спектрометра.

При выбранном нами режиме работы рентгеновской трубки 40 kV и 8 mA интенсивность составляла $(5\div 6)\cdot 10^3$ имп/мин. Край Os снимали 10 раз по одному отсчету на точку (в течение 2 мин); благодаря этому сглаживались флуктуации с периодом в несколько часов, существующие вследствие колебаний напряжения или остаточного влияния смещений фокусного пятна.

Средняя квадратичная ошибка средней кривой (в имп/2 мин) оказалась равной 46. Эта же величина для чисто статистического характера флуктуаций составляет 37. Для одного из спектров было подсчитано минимальное значение средней квадратичной ошибки при сдвиге отдельных измерений по вертикали. Оно оказалось равным чисто статистическому значению. Таким образом, средняя квадратичная ошибка в интенсивности составляет $0{,}3\div 0{,}4\%$, а ошибка относительно высоты спектра 2%.

Интенсивность излучения, прошедшего через образец, равна

$$I = I_0 e^{-\mu_0-\mu} + \sum_{\lambda} I_\lambda e^{-\mu_\lambda},$$

где I_0—первоначальная интенсивность четвертого порядка отражения; I_λ — интенсивность излучения других длин волн; μ_0 — «коэффициент поглощения» для всех электронов, кроме электронов L_{III}-оболочки осмия (произведение линейного коэффициента поглощения на толщину образца); μ — то же для L_{III}-электронов осмия и излучения в четвертом порядке отражения; μ_λ — коэффициент поглощения всего вещества для паразитной длины волны λ. Чтобы получить отсюда однозначную связь между известным значением I и интересующим нас коэффициентом μ, надо ввести поправку на изменение в исследуемом участке спектра (длиной 2,4 мм) величин $A = I_0 e^{-\mu_0}$ и $B = \sum\limits_{\lambda} I_\lambda e^{-\mu_\lambda}$. Последняя представляет собой фон, достигавший в нашем случае 60% всей интенсивности вследствие работы в четвертом порядке отражения. Можно считать, что в рабочем интервале эти изменения имеют линейный характер с малым наклоном. Они происходят как из-за изменений I_0 и I_λ вследствие геометрических факторов, так и из-за изменений μ_0 и μ_λ с длиной волны.

Первоначально был найден наклон излучения $I_0 + \sum\limits_{\lambda} I_\lambda$ (без поглотителя) проведением прямой линии через усредненные точки методом наименьших квадратов. Он составил 0,6% мм$^{-1}$ (изменение в процентах от общей интенсивности на 1 мм фокального круга). Далее мы определили наклон $A + B$ с алюминиевыми поглотителями толщиной 0,06 и 0,14 мм. Он оказался одинаковым — 1,5% мм$^{-1}$ (толщины Al были подобраны так, чтобы его коэффициенты поглощения μ_0 для длины волны L_{III}-края осмия охватывали весь интервал значений μ_0 для исследуемых соединений Os; при этом Al даст примерно такой же наклон вследствие изменения μ_0 и μ_λ, как и соединения Os). Эксперименты, таким образом, показали, что общий наклон $A + B$ почти не менялся с изменением коэффициента поглощения в указанных пределах. Кроме того, теоретический подсчет изменения наклона A вследствие изменения μ_0 приводит к выводу, что при изменении толщины Al от 0,06 до 0,14 мм наклон A меняется от 1 до 1,4% мм$^{-1}$. Поэтому можно принять (особенно для толщин, близких к 0,14 мм), что A и B имеют один и тот же наклон и что оба эти члена станут постоянными, если величину I исправить на этот наклон.

После такого исправления можно написать

$$\nu = \frac{I_д - I}{I_д - I_к} = \frac{1 - e^{-\mu}}{1 - e^{-\mu_к}},$$

где I — интенсивность с длинноволновой стороны края ($\mu = 0$); $I_к$ — то же с коротковолновой стороны ($\mu = \mu_к$). На рис. 1 величины ν отложены по оси ординат. Для малых μ и $\mu_к$ имеем $\nu = \mu/\mu_к$, для больших μ и $\mu_к$ наступают искажения. Чтобы искажения и ошибки были примерно одинаковыми, мы подбирали навески различных соединений Os всегда с одним и тем же количеством осмия (3 мг см$^{-2}$). Такое количество вещества (втертое в папиросную бумагу) обеспечивало разумный компромисс между искажениями и точностью измерений. Дабавлением Al величина μ_0 доводилась до эквивалента $\sim$ 0,12 мм Al, что увеличивало точность вследствие уменьшения мягкой компоненты фона и вносило бо́льшую точность в учет наклона. При таком способе измерений искажение в величине отношения пика селективной линии ($\mu = \mu_л$) к краю ($\mu = \mu_к$) было равно

$$\frac{(\mu_л/\mu_к) - \nu}{\mu_л/\mu_к} \cdot 100 = 10 \div 20\%.$$

На рис. 1 приведены относительные значения коэффициента поглощения в L_{III}-оболочке Os (величина ν), так как абсолютное значение трудно определить достаточно точно из-за большого и различного по величине фона. Тем не менее (воспользовавшись табличным значением L_{III}-скачка поглощения), можно считать, что значению $\nu = 1$ отвечает массовый коэффициент поглощения в L_{III}-оболочке Os $\sim$ 125 см^2 г$^{-1}$.

Результаты

Экспериментальные данные для L_{III}-спектров поглощения Os в комплексных соединениях представлены на рис. 1. Соединения были выбраны таким образом, чтобы охватить весь известный диапазон валентностей Os (от 8 до 2), а внутренняя сфера комплекса включала в себя различные группы элементов.

Как видно из рис. 1, L_{III}-спектры поглощения Os в комплексных соединениях мало меняются даже при сильном изменении валентности и характера ближайшего окружения Os. Отсутствует заметное смещение первой линии поглощения, не наблюдается существенных изменений также и в общем виде спектра. Меняются в основном лишь высота первой линии поглощения и глубина минимума в районе 60 eV.

Мы произвели расчет L_{III}-спектров поглощения Os, использовав для этого метод, описанный в работах [6, 7]. При этом предполагалось, что $5d$-состояния Os обусловливают появление первой линии поглощения в L -крае (дипольный переход $L_{III} - 5d$) и в силу их особых свойств, связанных с заполнением $5d$-уровней в этой группе элементов, могут не принадлежать к серии Ридберга. Поэтому расчет следует производить, начиная со второй линии поглощения. Учитывая, что L_{III}-электрон Os должен переходить на s- и d-уровни, непосредственное использование формулы

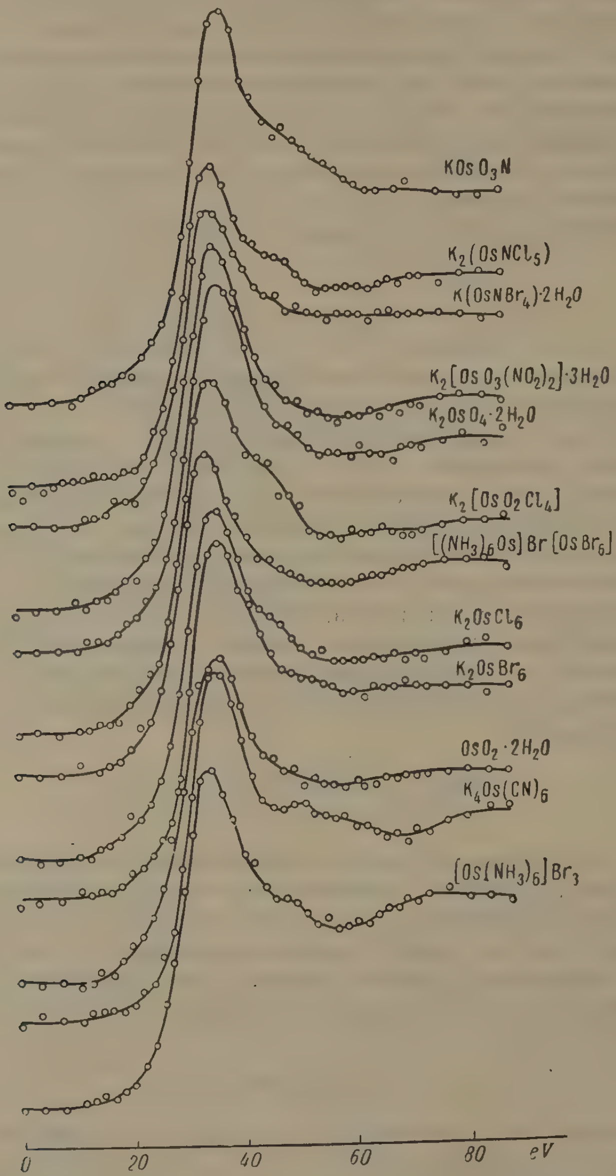


Рис. 1. L_{III}-спектры поглощения Os в комплексных соединениях. По оси ординат отложены относительные значения коэффициента поглощения (на рисунке не приведены)

(2) работы [7] a priori не обосновано. Тем не менее она дает лучший результат в смысле апроксимации L_{III}-края, чем соответствующие формулы для вероятности перехода L_{III}-электрона. Именно поэтому мы остановились на применении формулы (2), хотя и учитывали меньшую обоснованность такого метода расчета по сравнению с K-спектрами *.

---

* Это обстоятельство можно было бы понять, если предположить, что помимо кулоновского потенциала имеется еще член, пропорциональный r^{-2}, что привело бы к изменению вида зависимости выражения (2) в [7] от n.

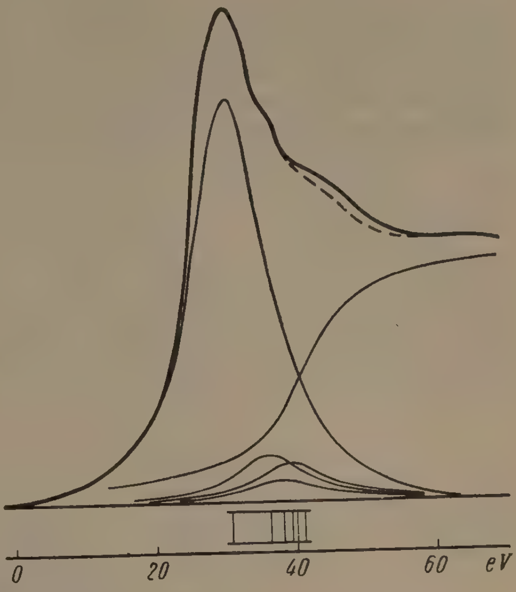


Рис. 2. L_{III} - спектр поглощения Os в $KOsO_3N$ ($\eta' = 1$). Здесь и дальше сплошная жирная линия — экспериментальная кривая поглощения; пунктир — суммарная теоретическая кривая; тонкие линии — истинный край и линии поглощения, местоположение которых указано вертикальными штрихами под рисунком

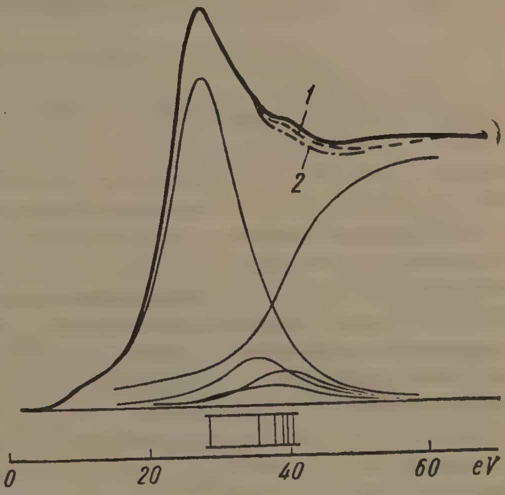


Рис. 3. L_{III} - спектр поглощения Os в $K[OsNBr_4] \cdot 2H_2O$ ($\eta' = 0{,}7$). *1* — суммарная теоретическая кривая при наилучшей апроксимации спектра ($n = 1{,}8$, $\eta = 1{,}7$); штрих-пунктирная кривая *2* ($n = 2$, $\eta = 2$) иллюстрирует попытку апроксимации спектра при заданном значении $\eta = 2$. Как видно, изменение η на 0,3 заметно ухудшает точность апроксимации

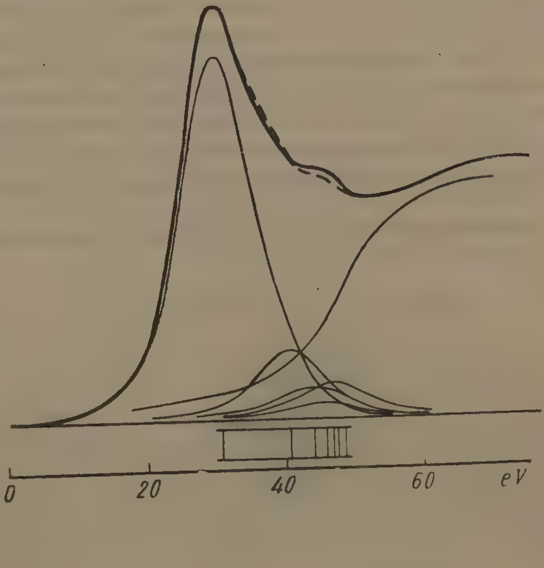


Рис. 4. L_{III} - спектр поглощения Os в $[Os(NH_3)_6]Br_3$ ($\eta' = 1$)

Расчет L_{III}-спектров поглощения Os производился тем же методом, что и в работе [7]. При этом оказалось, что значения η и n практически не зависят от того, выбрано ли местоположение (но не высота) первой линии поглощения в качестве первой линии серии Ридберга, или весь расчет производится, начиная со второй линии. Учитывая все сказанное выше, можно отметить, что ошибка в определении величины η больше, чем при расчете K-спектров поглощения, и может достигать 15% (см. рис. 3).

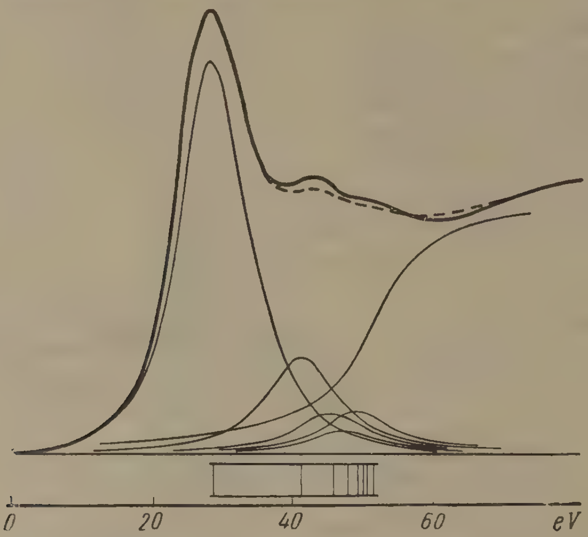


Рис. 5. L_{III}-спектр поглощения Os в $K_4Os(CN)_6$ ($\eta' = 1,5$)

Результаты расчета L_{III}-спектров поглощения Os в комплексных соединениях представлены на рис. 2—5 и в таблице. Рассмотрение данных во второй и третьей графах позволяет понять отмеченное выше сходство внешнего вида и местоположения L_{III}-спектров Os, независимо от его валентности и характера ближайшего окружения в комплексе. Действительно, при изменении валентности Os от 8 до 2 его эффективный заряд (η') меняется всего в интервале $+0,7 \div +1,5$. Отсюда следует, что в комплексах восьми- и шестивалентного Os преобладает ковалентный тип связи с нарастанием ионного характера (в расчете на одну связь) по мере перехода к трех- и двухвалентным соединениям. К таким же выводам приводит грубая оценка радиуса сферы, внутри которой распределен эффективный заряд Os. Он оказывается близким к ковалентному радиусу Os.

Как отмечалось выше, при расчете L_{III}-спектров поглощения Os не учитывалась высота первой линии поглощения. Однако ее можно определить из данных расчета, считая, что местоположение первой линии поглощения совпадает с местоположением первой линии серии Ридберга. Такую процедуру можно считать оправданной, поскольку это не влияет на результа-

Молекула	n	Заряд	$\tau_{эксп}/\tau_{теор}$	Молекула	n	Заряд	$\tau_{эксп}/\tau_{теор}$
$KOsO_3N$	2,3	1,0	3,5	$K_2[OsCl_6]$	1,9	0,8	2,7
$K[OsNBr_4]\cdot 2H_2O$	1,8	0,7	2,6	$K_2[OsBr_6]$	1,8	0,7	2,6
$K_2[OsO_2Cl_4]$	1,9	0,8	2,7	$OsO_2\cdot 2H_2O$	1,9	0,8	2,5
$K_2[OsNCl_5]$	1,8	0,7	2,6	$[(NH_3)_6Os]\ Br[OsBr_6]$	1,8	0,8	2,3
$K_2[OsO_3(NO_2)_2]\cdot 3H_2O$	1,9	0,8	2,7	$[Os(NH_3)_6]\ Br_3$	1,8	1,0	1,9
$K_2OsO_4\cdot 2H_2O$	1,9	0,8	2,7	$K_4[Os(CN)_6]$	2,0	1,5	1,5

ты расчета. При этом оказалось, что вычисленная таким способом высота первой линии во всех случаях меньше экспериментальной; их отношение приведено в последней графе таблицы и закономерно (в пределах ошибок расчета) уменьшается при переходе от соединений Os с валентностью 8 к соединениям с валентностью 2. Это явление можно было бы понять, если предположить, что оно связано с экранированием 5*d*-уровней Os его валентными электронами. Тогда с увеличением ионного характера связи по мере перехода к гексамминам и гексацианидам трех- и двухвалентного Os должно происходить выравнивание эффективного заряда на периферии Os и в районе его 5*d*-уровней, связанное с оттягиванием валентных (в данном случае, по-видимому, 6, *s*,*p*-) электронов Os по направлению к лигандам. В случае комплексов Os с преобладающе ковалентным типом связи эффективный заряд в районе 5*d*-уровней Os, по-видимому, больше, чем в районе второй и последующих линий поглощения; поэтому и отношение $\tau_{\text{эксп}}/\tau_{\text{теор}}$ в этом случае резко увеличивается.

Выводы

1. Исследованы L_{III}-спектры поглощения комплексных соединений Os в разных валентных состояниях (от 8 до 2) (внутренняя сфера комплексов содержит различные группы элементов).

2. Впервые осуществлено разложение *L*-спектров на серию линий поглощения и истинный край.

3. Расчет L_{III}-спектров поглощения Os показал, что эффективный заряд Os в комплексах меняется в интервале $+0{,}7 \div +1{,}5$. Таким образом, в комплексах восьми- и шестивалентного Os преобладает ковалентный тип связи, при переходе же к комплексам трех- и двухвалентного Os увеличивается ионный характер связи.

4. Отношение высот $\tau_{\text{эксп}}/\tau_{\text{теор}}$ для первой линии поглощения закономерно уменьшается с уменьшением валентности Os, что, по-видимому, связано с нарастанием ионного характера связи и, как следствие, уменьшением экранирования 5*d*-уровней Os его валентными (6*s*, *p*-) электронами.

Все указанные выше соединения Os были получены авторами от В. И. Беловой, за что они выражают ей искреннюю признательность. Авторы благодарны также И. Б. Маркусфельду и С. Л. Яворскому за участие в измерениях.

Физический институт
Болгарской Академии наук
Институт редких элементов
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Kauer E., Z. phys. Chem., BRD, **6**, 105 (1956).
2. Böke K., Z. phys. Chem., BRD, **10**, 59 (1957).
3. Böke K., Z. phys. Chem., BRD, **11**, 326 (1957).
4. Joos G., Peter K. H., Z. phys. Chem., BRD, 18, 74 (1958).
5. Fischer E. O., Joos G., Vogg E., Z. phys. Chem., BRD, 18, 80 (1958).
6. Наджаков Е. Г., Баринский Р. Л., Докл. АН СССР, **129**, 1279 (1959).
7. Баринский Р. Л., Наджаков Е. Г., см. настоящий номер журнала, стр. 407.
8. Белова В. И., Сыркин Я. К., Ж. неорган. химии, 3, 2016 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

З. ГОРАК

О ПРОИСХОЖДЕНИИ НЕКОТОРЫХ САТЕЛЛИТОВ В РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ

В настоящей заметке рассматривается происхождение линий $K_{\alpha'}$ и K_{α_4} в спектре неона и соседних элементов ($Z \leqslant 14$) и происхождение линии $K_{\beta'}$ в спектре трехвалентного железа (Fe^{3+}).

Для объяснения происхождения линий α' и α_4 предполагается одновременное возбуждение вакансий на $1s$- и $2p$-оболочках [1, 2]. В результате электростатического и обменного взаимодействий с добавочной $2p$-вакансией линия $K_\alpha\,(1s \to 2p)$ расщепляется на три линии:

$$1)\ 1s\,2p\,{}^1P \to (2p)^2\,{}^1D;$$

$$2)\ 1s\,2p\,{}^1P \to (2p)^2\,{}^1S;$$

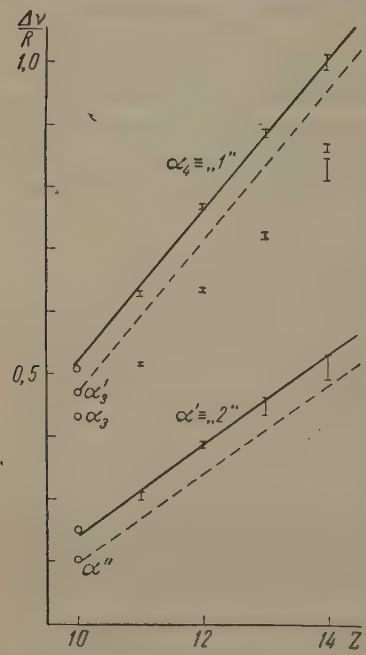
$$3)\ 1s\,2p\,{}^3P \to (2p)^2\,{}^3P,$$

из которых 1) и 2) имеют одно и то же начальное состояние. Это позволяет в случае неона точно определить их энергетическое расстояние, так как разница энергии конечных состояний $(2p)^2\,{}^1S$ и $(2p)^2\,{}^1D$ известна из оптических спектров [3]. Кроме того, теория атомных спектров дает относительную интенсивность $\frac{I_1}{I_2} = 5$ ([4], табл. 3). Эксперименты [5, 6] показывают, что, действительно, в пределах точности измерений эти теоретические ожидания выполняются в спектре неона для двух пар линий: α', α_4 и α'', α_3'.

Чтобы сделать вывод о том, какая из «подозрительных» пар линий α', α_4 и α'', α_3' является в действительности линиями «1» и «2», необходимо воспользоваться теоретически определенными зависимостями:

$$\left(\frac{\Delta\nu}{R}\right)_1 = \left(\frac{\nu}{R}\right)_1 - \frac{\nu}{R}\,(K_\alpha) = 0{,}12093\ Z + b_1;$$

$$\left(\frac{\Delta\nu}{R}\right)_2 = \left(\frac{\nu}{R}\right)_2 - \frac{\nu}{R}\,(K_\alpha) = 0{,}07194\,Z + b_2.$$



Зависимости $\frac{\Delta\nu}{R}(Z) = \frac{\nu_{\text{сат}}}{R} - \frac{\nu}{R}(K_\alpha)$. Опытные данные [8, 9] (разброс показывает влияние химической связи). Пунктиром показаны неправильные положения $\alpha_3' \equiv$ „1“ и $\alpha'' \equiv$ „2“

Численные значения в этих соотношениях получены на основе теории возмущений при помощи водородоподобных функций. Учет поправок на влияние $3s$ p-электронов производился с помощью правил Слэтера [7]. Предполагалось также, что можно пренебречь мультиплетной структурой, которая возникает в результате взаимодействия незаполненных $3sp$-оболочек с вакансиями на $2p$-оболочке. Разность $b_1 - b_2$ можно определить для $Z = 10$ из оптических термов [3].

На рисунке показаны прямые $\left(\frac{\Delta\nu}{R}\right)_1$ и $\left(\frac{\Delta\nu}{R}\right)_2$ и их два возможных положения. Видно, что положение, отождествляюшее $\alpha_4 \equiv$ «1», $\alpha' \equiv$ «2», является более выгодным, чем другое ($\alpha_3' \equiv$ «1», $\alpha'' \equiv$ «2»), так как оно объясняет большее число опытных данных [8, 9].

Аналогично линиям α' и α_4 возникает и линия $K_{\beta'}$ в спектре Fe^{3+}. В этом случае предполагается, согласно идеям, высказанным в работе [10], что расщепление линии $K_\beta\,(1s \to 3p)$ обусловлено взаимодействием $3p$-вакансии с незаполненной $(3d)^5$-оболочкой. Вместо K_β получаются две линии:

$$1)\ \ 1s\,(3d)^5\,{}^7S \to 3p\,(3d)^5\,{}^7P;$$

$$2)\ \ 1s\,(3d)^5\,{}^5S \to 3p\,(3d)^5\,{}^5P,$$

взаимное расстояние и относительную интенсивность которых можно оценить теоретически. Порядок этих величин, полученный с волновыми функциями Слейтера [7], согласуется с расстоянием и относительной интенсивностью линий K_β, $K_{\beta'}$, в результате чего можно отождествить $K_\beta \equiv$ «1», $K_{\beta'} \equiv$ «2».

Институт технической физики
Чехословацкой Академии наук

Цитированная литература

1. Kennard E. H., Ramberg E. G., Phys. Rev., 46, 1034, 1040 (1934).
2. Candlin D. I., Proc. Phys. Soc., A 68, 322 (1955).
3. Moore Ch. E., Atomic Energy Levels., 1, *467*.— National Bureau of Standards, Circ. 1949.
4. Condon E. V., Shortley E. G., The Theory of Atomic Spectra.— University Press, Cambridge, 1958.
5. Moore H. R., Chalklin F. C., Proc. Phys. Soc., A68, 717 (1955).
6. Drahokoupil J., Vyzkumna zprava UTF, č. 373.— Československ. Akademie Věd, Praga, 1954.
7. Slater J. C. Phys. Rev., 36, 57 (1930).
8. Tyrén F., Nova acta Regia soc. scient. upsaliensis, Ser. IV, 12, 1 (1940).
9. Flemberg, Son K., Z. Phys., 96, 167 (1935).
10. Coster D., Dryvesteyn M. I., Z. Phys., 40, 765 (1926).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. Т. ШУВАЕВ

К ВОПРОСУ ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ

В последнее время в ряде работ [1—4] было обращено внимание на возможность объяснения смещения последних линий и K-краев поглощения переходных элементов группы железа при изменениях химической связи за счет смещения K-уровня, вызванного изменением внешнего экранирования этого уровня валентными $4s$-электронами. Смещения K-уровня, возникающие при удалении одного $4s$-электрона, были оценены при помощи водородоподобных функций и оказались равными нескольким электронвольтам.

Однако водородоподобные функции лишь весьма грубо передают распределение электронной плотности валентных электронов вблизи ядра [5]. В связи с этим в настоящей работе были произведены оценки постоянных внешнего экранирования при помощи волновых функций, найденных по методу самосогласованного поля [6—8]. Вклад одного $4s$-электрона в постоянную экранирования $1s$-уровня вычислялся из выражения:

$$\sigma_{4s}(r_{1s}) = \int\limits_0^{r_{1s}} \psi_{4s}^2 r^2\, dr,$$

где ψ_{4s} — волновая функция $4s$-уровня, r_{1s} — радиус, соответствующий максимуму распределения электронной плотности облака $1s$-электронов. Приводим результаты вычислений для атомов Ca, Fe и Zn (табл. 1).

Таблица 1

Элемент	$\sigma_{4s}\cdot 10^4$	ΔE, eV
Ca	2,0	0,11
Fe	2,4	0,17
	1,5(ср)	0,10
Zn	1,9	0,15

Таблица 2

Элемент	n_{4p}	$\sigma_{4p}\cdot 10^4$	$\Sigma_{4p}\cdot 10^4$
As	3	1,44	4,32
As^+	2	1,84	3,64
As^{2+}	1	2,26	2,26

Для атома железа вычислена также средняя постоянная внешнего экранирования $1s$-уровня одним $4s$-электроном из выражения:

$$\hat{\sigma}_{4s} = \int\limits_0^{\infty} \psi_{1s}^2 \sigma_{4s}(r)\, r^2\, dr.$$

ΔE — величины смещения K-уровня при изменении постоянной экранирования на величину σ_{4s}, определенные по формуле:

$$\Delta E = 13{,}6\cdot 2\,(Z-\sigma)\,\sigma_{4s},$$

где Z — порядковый номер элемента; $\sigma = 0{,}3$ — постоянная внутреннего экранирования K-уровня.

Как видно из табл. 1., смещение K-уровня при удалении одного $4s$-электрона очень мало и находится вблизи предела точности измерений при рентгеноспектральном анализе. Кроме того, при удалении валентного электрона внешнее экранирование K-уровня меняется на величину, значительно меньшую, чем величина вклада этого электрона в экранирование. Этот факт иллюстрируется табл. 2*.

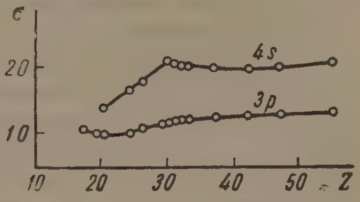


Рис. 1. Зависимость постоянных внутреннего экранирования уровней 4s и 3p для свободных атомов от Z

При удалении у $_{33}$As одного $4p$-электрона экранирование 1 s-уровня всеми $4p$-электронами (Σ_{4p}) изменяется на величину, в два раза меньшую, чем экранирование одним $4p$-электроном. Это обстоятельство указывает на то, что возможные смещения K-уровня значительно меньше приведенных в табл. 1. Таким образом, изменения потенциала в области K-оболочки, вызванные изменениями внешнего экранирования валентными электронами, практически не сказываются на положении K-уровня.

В настоящей работе исследовано влияние изменения постоянной внутреннего экранирования на положение линии K_{β_5} рентгеновских спектров переходных элементов группы железа. На рис. 1 изображена зависимость величин внутреннего экранирования для $4s$- и $3p$-уровней по данным Хартри [5]. Как видно из рисунка, в интервале $Z = 20 \div 29$ электронная плотность между уровнями $4s$ и $3p$ резко возрастает за счет заполнения $3d$-оболочки, что должно существенно сказаться на энергетическом расстоянии между этими уровнями и, в частности, на величине $\sigma_{4s,3p}$, которая определяется из закона Мозли для линий:

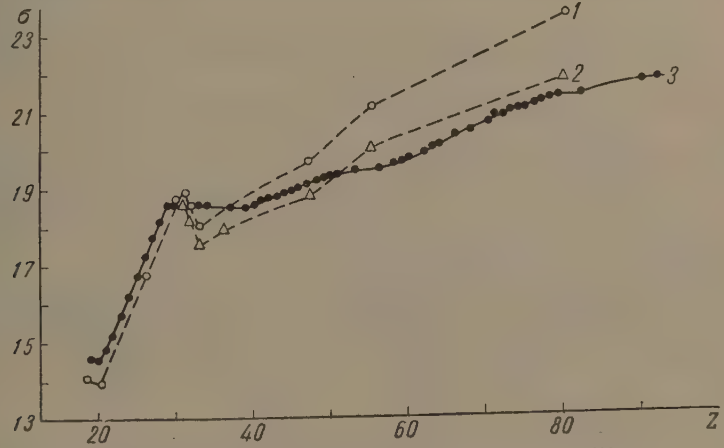


Рис. 2. Зависимость от Z величин $\sigma_{4s,\,3p}$ (1) и $\sigma_{4p,\,3p}$ (2) для свободных атомов и для элементов в твердом состоянии (3)

$$E_{4s} - E_{3p} = E_{4s,\,3p} = \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)(Z - \sigma_{4s,\,3p})^2,$$

где E_{4s} и E_{3s} — энергии соответствующих уровней; $n_1 = 3$ и $n_2 = 4$ — главные квантовые числа уровней. На рис. 2 изображены зависимости от Z величин $\sigma_{4s,\,3p}$ и $\sigma_{4p,\,3p}$. Кривые *1* и *2* вычислены с использованием теоретических значений энергий уровней $3p$, $4s$ и $4p$, определенных по методу самосогласованного поля для свободных атомов [6—11].

---

[*] n_{4p} — число $4p$-электронов у атома или иона; σ_{4p} — величина внешнего экранирования 1 s-уровня одним $4p$-электроном.

При построении кривой *3* величина $E_{4p,\,3p}$ определялась по разности энергий линий $K_{\beta_{5,2}}$ ($K \rightarrow N_{\text{II, III}}$) и K_{β_1} ($K - M_{\text{III}}$) рентгеновских спектров чистых элементов в твердом состоянии *. Данные были взяты из справочных таблиц [12].

Из рис. 2 видно, что $\sigma_{4s,\,3p}$ и $\sigma_{4p,3p}$ возрастают при заполнении $3d$-, $4d$-, $4f$- и $5d$-оболочек, а в остальных случаях либо не меняются, либо слабо возрастают. Если предположить, что $\sigma_{4s,\,3p}$ и $\sigma_{4p,\,3p}$ в области $Z = 20 \div 29$ меняются пропорционально числу $3d$-электронов (n_d), то для свободного атома железа получается $n_d = 6{,}05$ (кривая *1*), для атома железа в металле $n_d = 6{,}8$ (кривая *3*). Вычисления методом самосогласованного поля [13] для металлического железа приводят к значению $n_d = 7{,}2$.

Вейсс и Де Марко [14] определили n_d по атомному фактору рассеивания для металлического железа и получили значение 2,3. Вопрос о том, какое из этих значений является наиболее близким к истине, требует дополнительного исследования. Из хода кривой *3* рис. 2 следует, что энергетическое расстояние между линиями $K_{\beta_{5,2}}$ и K_{β_1} меняется только при изменении числа $3d$-электронов, причем удаление $3d$-электрона приводит к коротковолновому смещению $K_{\beta_{5,2}}$-линии, так как линия K_{β_1} смещается незначительно. Изменение же числа валентных s, p-электронов практически не влияет на положение линии $K_{\beta_{5,2}}$.

Это положение было проверено экспериментально на примере соединений CaF_2, CaO и CaC_2. Число валентных s,p-электронов у атома Ca в этих соединениях различно (0,2; 1,2 и 1,6 соответственно — определено по методу Паулинга); однако положение линии K_{β_5} остается неизменным. Следует заметить, что эти положения справедливы для соединений в пределах одного типа связи. При резких изменениях типа связи на положение последних линий будет влиять также изменение характера взаимодействия между атомами.

Представляет интерес произвести оценку смещения линии $K_{\beta_{5,2}}$ при изменении числа валентных d-электронов в атоме. Поскольку при удалении $3d$-электрона величина $\sigma_{4p,\,3p}$ уменьшается на $\sim 0{,}4$ (см. рис. 2), соответствующее изменение энергии $\Delta E_{4p,\,3p}$ будет равно

$$\Delta E_{4p,\,3p} = \frac{7}{72}(Z - \sigma_{4p,\,3p}) \cdot 0{,}4 \approx 2{,}5\ \text{eV}\ (\text{для}\ Z = 26).$$

При перераспределении валентных электронов по состояниям, например, при переходе d-электрона в s-состояние, $\sigma_{4p,\,3p}$ меняется на меньшую величину, чем при удалении d-электрона. Так, например, величины $\sigma_{4p,\,3p}$ для двух конфигураций валентных электронов атомов железа $3d_6\ 4s_2$ и $3d_7\ 4s_1$ отличаются на 0,15 **. Соответствующее изменение энергии $\Delta E_{4p,3p} = 0{,}9$ eV. Для марганца и меди при аналогичном перераспределении электронов изменения $E_{4p,\,3p}$ равны, соответственно, 0,8 и 1,0 eV.

Вышеприведенные соображения и оценки во многих случаях дают возможность дать трактовку изменениям, наблюдаемым в рентгеновских спектрах. В качестве примера можно привести интерпретацию результатов, полученных в работе Вайнштейна и Котляра [15]. Авторами этой работы обнаружено, что при переходе через ферромагнитную точку Кюри в сплаве Гейслера линия Cu-K_{β_5} смещается в коротковолновую сторону на 0,9 eV, ширина ее при этом возрастает; линия Mn - K_{β_5} смещается в длинноволновую сторону на 1,2 eV, ширина линии уменьшается. Как отмечалось выше, смещение линии K_{β_5} в коротковолновую сторону указывает на уменьшение числа d-электронов, увеличение ширины линии K_{β_5} на увеличение числа p-электронов (поскольку линия K_{β_5} отображает распределение p-состояний в валентной полосе). Таким образом, при переходе сплава Гейслера от ферромагнитного состояния к парамагнитному часть d-электронов меди (около одного) переходит в p-состояние. У атома Mn все изменения происходят в обратном направлении: около 1,5 s, p-электронов переходит в d-состояние.

---

* Для $Z > 40$ величина $E_{4p,\,3p}$ определялась по разности энергий линий L_{γ_3} ($L_{\text{I}} - N_{\text{III}}$) и L_{β_3} ($L_{\text{I}} - M_{\text{III}}$).

** При расчете величин $\sigma_{4s,\,3p}$ использованы значения энергий уровней, полученных методом самосогласованного поля [7, 13].

Выводы

1. Изменение электронной плотности в области K-оболочки атомов за счет изменения внешнего экранирования валентными электронами при изменениях химической связи практически не влияет на положение K-уровня.

2. Изменения положения линии $K_{\beta_{5,2}}$ ($Z = 20 \div 29$) у атомов в соединениях в пределах одного типа связи определяются в основном изменением числа валентных d-электронов. Удаление одного d-электрона вызывает смещение линии $K_{\beta_{5,2}}$ в коротковолновую сторону на величину ~ 2 eV. Перераспределение валентных электронов типа $s \rightarrow d$ и $s \rightarrow p$ приводит к аналогичному смещению на величину ~ 1 eV.

Цитированная литература

1. Каральник С. М., Изв. АН СССР, Сер. физ. **20**, 815 (1956).
2. Каральник С. М., Нижник С., Укр. физ. журнал, **2**, 333 (1957).
3. Каральник С.М., Изв. АН СССР, Сер. физ., **21**, 1445 (1957).
4. Varley J. H. Nature, **178**, 939 (1956).
5. Hartree D. R., Rev. Mod. Phys., **30**, 63 (1958).
6. Hartree D. R., Hartree W., Proc. Roy. Soc., **A,149**, 210 (1935).
7. Manning M., Goldberg L., Phys. Rev., **53**, 622 (1938).
8. Hartree W., Hartree D., Phys. Rev., **59**, 29 (1941).
9. Hartree D. R., Proc. Roy. Soc., **A,143**, 506 (1934).
10. Hartree D. R., Phys. Rev., **46**, 738 (1934).
11. Worsley B. H., Proc. Roy. Soc., **247**, 390 (1958).
12. Вайнштейн Э. Е., Кахана М., Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии.— Изд. АН СССР, М., 1953.
13. Stern F., Phys. Rev., **104**, 684 (1956).
14. Weiss R., De Marco J., Rev. Mod. Phys., **30**, 63 (1958).
15. Вайнштейн Э. Е., Котляр Б. И., Докл. АН СССР, **110**, 44 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. Б. БОРОВСКИЙ и В. В. ШМИДТ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ТОНКОЙ СТРУКТУРОЙ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМИ ПОТЕРЯМИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Рядом исследователей [1—4] была отмечена связь между характеристическими потерями энергии электронов при прохождении последних через тонкие пленки исследуемого вещества (или отражении от массивных образцов) и тонкой структурой рентгеновского спектра поглощения. Они искали простого взаимнооднозначного соответствия между линиями характеристических потерь и максимумами или минимумами коэффициента поглощения с коротковолновой стороны от основного края поглощения. Это было вполне закономерно, поскольку эти исследователи рассматривали характеристические потери как результат парного неупругого соударения падающего на вещество быстрого электрона с одним из электронов валентной полосы [5, 6].

Если предположить, что характеристические потери связаны с возбуждением плазменных колебаний электронов образца (возбуждением плазмонов) [7], то мыслима и другая связь между тонкой структурой рентгеновского спектра поглощения с коротковолновой стороны от основного края поглощения и характеристическими потерями энергии электронов [8].

В настоящей работе была экспериментально установлена связь между характеристическими потерями и тонкой структурой основного K-края поглощения Fe при исследовании его температурной зависимости. Это дало возможность уточнить интерпретацию основного края поглощения.

Исследование проводилось на двухкристальном спектрометре, разрешающая сила которого равнялась $\lambda/\delta\lambda = 11000$. Поглотитель — фольга из Fe нагревался пропусканием через него электрического тока в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Полученные в результате эксперимента спектры представлены на рис. 1. В длинноволновой части спектра каждая точка соответствует регистрации 12000 импульсов, в коротковолновой — 6000. Воспроизводимость результатов неоднократно проверялась.

Из измерений кривой отражения двухкристального спектрометра в положении (*1*,—*1*) ранее было установлено [9], что искажения аппаратуры имеют дисперсионную форму, что позволило произвести исправление полученных кривых по методу [10]. Исправленный край поглощения Fe при комнатной температуре представлен на рис. 2.

Спектр поглощения в длинноволновой части состоит из крутого подъема коэффициента поглощения ALB, пика поглощения B и горизонтальной площадки CD. На коротковолновом участке главного края наблюдается выпуклость DEF и коротковолновой пик G.

Для кривых поглощения характерна большая стабильность формы начальной области поглощения $ABCD$, которая заметно не изменяется даже при переходе через точку Кюри (780°) и при $\alpha\to\gamma$-переходе (910°); точка перегиба L определяет положение поверхности Ферми.

Наоборот, форма участков DEF резко меняется при $\alpha\to\gamma$-переходе, а максимум поглощения G с повышением температуры уменьшается и при $\alpha\to\gamma$-переходе раздваивается.

Переходим к интерпретации полученных результатов. Пик поглощения B, наблюдающийся только у переходных элементов группы Fe [11] и совпадающий с h-структурой Нильссона [12], отвечает переходу $1s$-электронов в незаполненную часть $3d$-полосы.

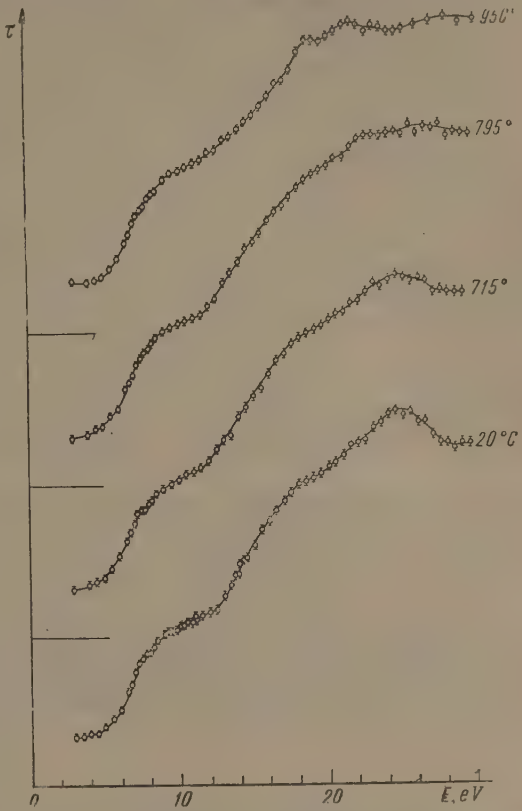


Рис. 1. K-спектры поглощения Fe при различных температурах, τ — коэффициент поглощения

Горизонтальный участок CD, согласно [13], объясняется переходом $1s$-электронов в незаполненную часть $4sp$-полосы, а крутой подъем DEF — началом перехода в $4p$-полосу. Однако, согласно [14], коэффициент поглощения при переходе $1s$-электрона в начальную часть $4p$-полосы пропорционален $E^{3/2}$. Эта зависимость должна давать ход коэффициента поглощения выпуклостью в сторону оси энергий. Такой ход коэффициента поглощения наблюдается только для γ-Fe.

Коротковолновой пик поглощения G Биман и Фридман [13] объясняют переходом $1s$-электрона в область повышенной плотности состояний $N(E)$. Однако этот пик обладает следующими свойствами: уменьшается с повышением температуры, раздваивается при $\alpha \to \gamma$-переходе, а его положение по оси энергий хорошо совпадает с первым длинноволновым пиком дальней коротковолновой структуры, рассчитанной в [15, 16]. В этих работах коротковолновая структура спектра поглощения рассматривается как следствие изменения с энергией вероятности перехода $P(E)$. Перечисленные свойства пика G убеждают нас в том, что он связан с изменением вероятности перехода $P(E)$, а не с изменением $N(E)$.

Покажем теперь, что форму участка DEF и ее температурную зависимость можно объяснить влиянием плазменных колебаний электронного газа в металле, которое искажает истинную форму края поглощения.

Согласно [8], при поглощении рентгеновского кванта, энергия которого близка к энергии края поглощения, весьма вероятно поглощение такого кванта с одновременным возбуждением плазмона. Это приводит к тому, что если наблюдается пик поглощения фотонов, то в спектре поглощения появится еще один пик, сдвинутый на $\hbar\omega_p$ (энергия плазмона) от первого в коротковолновую сторону. Здесь

$$\omega_p = (4\pi ne^2/m)^{1/2}$$

(n — число электронов в единице объема, принимающих участие в плазменных колебаниях, m — эффективная масса электрона), будем называть этот пик плазменным изображением первого пика.

В работе [17] по характеристическим потерям энергии электронов в Fe было найдено, что первый максимум отстоит на 7 eV от линии, соответствующей упруго рассеянным электронам. Если принять, что этот максимум связан с возбуждением плазмена, то участок DEF края естественно рассматривать как суперпозицию истинного края поглощения и плазменного изображения начального участка $ABCD$. Уже отмечавшаяся стабильность участка $ABCD$, который не меняется существенно ни при изменении температуры, ни при изменении кристаллической структуры, ни, наконец, при вхождении Fe в некоторые сплавы, заставила нас предположить, что подобной стабильностью обладает истинная форма края на всем протяжении основного края поглощения. Тогда наблюдаемое изменение формы участка DEF при $\alpha \to \gamma$-переходе объясняется тем, что при этом превращении меняется $\hbar\omega_p$, и плазменное изображение смещается в сторону бо́льших энергий, «обнажая» истинную форму края поглощения.

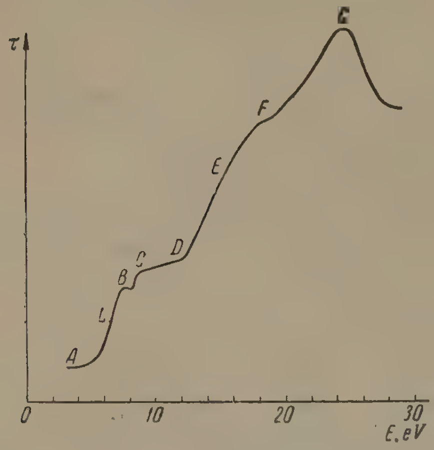


Рис. 2. Исправленный край поглощения Fe при комнатной температуре

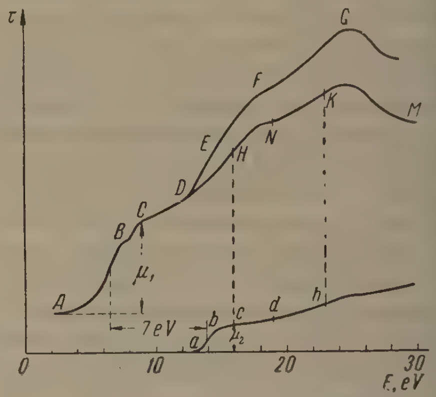


Рис. 3. Выделение истинной формы K-края поглощения α-Fe

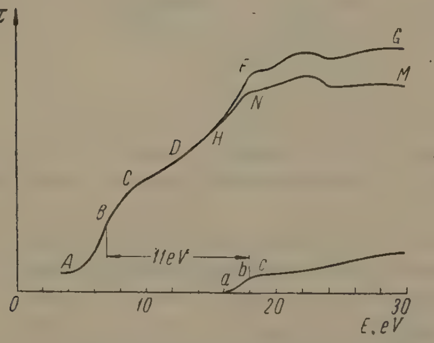


Рис. 4. Выделение истинной формы K-края поглощения γ-Fe

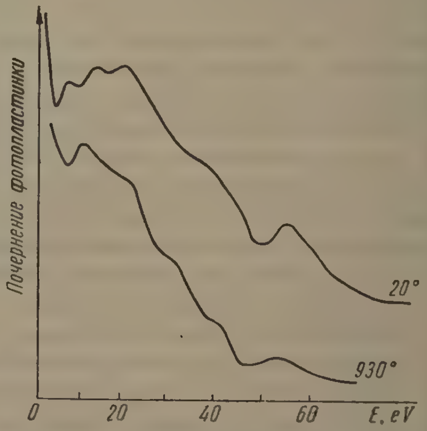


Рис. 5. Фотометрические кривые спектра характеристических потерь энергии электронов в Fe

Высказанные соображения позволили выделить истинную форму K-края поглощения α- и γ-Fe (рис. 3). Кривая $ABCDEFG$ — опытная кривая при 20°. Участок DH — участок опытной кривой для γ-Fe. Разница между ними представлена участком abc разностной кривой. Согласно предположению, он является плазменным изображением участка ABC. Проведенное построение позволило определить масштаб $\mu_2 : \mu_1$ для построения всей кривой плазменного изображения. Затем к участку abc пристраивается участок cdh, соответствующий участку CDH истинной кривой. Полученный участок cdh вычитается из опытной кривой, в результате чего получается участок HK истинной кривой. Продолжая этот процесс далее, получаем предполагаемый вид истинного края поглощения Fe при 20° (кривая $ADHKM$).

На рис. 4 представлена опытная кривая K-края поглощения γ-Fe ($ABCFG$). На нее наложен участок DHN истинного края α-Fe. Согласно нашему предположению, истинный край γ-Fe должен иметь такую же форму. Тогда разностная кривая abc, трактуемая вновь как плазменное изображение участка ABC, позволяет провести построения, аналогичные рис. 3, и выделить истинную форму K-края поглощения γ-Fe ($ABCHNM$).

Из рис. 3 и 4 видно, что плазменное изображение смещено на 7 eV в сторону больших энергий в α-Fe и на 11 eV в γ-Fe.

Таким образом, внутренне замкнутой процедурой (т. е. без привлечения каких-либо данных, кроме рентгеновских) получены истинные формы краев поглощения в α- и γ-Fe и величины $\hbar\omega_p = 7$ eV в случае α-Fe и $\hbar\omega_p = 11$ eV в случае γ-Fe.

Известно, что прямым экспериментом, определяющим величину энергии плазмона в металле, является исследование характеристических потерь энергии быстрых электронов в этом веществе. Поэтому нами совместно с Ю. М. Кушниром и А. Н. Кабановым было предпринято специальное исследование изменения характеристических потерь энергии электронов в Fe в зависимости от температуры [18] на электростатическом анализаторе скоростей электронов (разрешение 0,5 eV) [19]. Электроны отражались от образцов, приготовленных в виде пластинок толщиной $\sim$0,1 мм. Эти образцы могли нагреваться электрическим током в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

Фотометрические кривые для α- и γ-Fe представлены на рис. 5. Приводим усредненные по 6-11 снимкам результаты фотометрирования.

Величины характеристических потерь в eV

$T = 20°$	7,5±0,7;	14,8±0,7;	21,5±0,6;	40±2;	55±2.
$T = 800°$	8,1±0,5;	13,2+0,7;	20,7±0,8;	43+2;	57±3.
$T = 950°$	11,0±0,6;	23±1;	33±0,5;	43±2;	54,4±0,7.

Таким образом, изменение температуры от 20 до 800° не приводит к изменению характеристической потери, которая равна 7,5 eV. При $\alpha \to \gamma$-переходе величина характеристической потери энергии электронов меняется скачком и становится равной 11 eV, т. е. получено полное совпадение с результатами рентгеноспектральных исследований.

Итак, в результате проделанной работы установлено влияние плазменных возбуждений электронов металла на тонкую структуру основного K-края поглощения Fe, уточнена интерпретация этой структуры и объяснена ее зависимость от температуры.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Leder L., Mendlowitz H., Marton L. Phyl. Rev., **101**, 1460 (1956).
2. Watanabe H., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 920; 1035 (1954).
3. Watanabe H., Phys. Rev., **95**, 1684 (1954).
4. Coucois Y., Acta crystallogr., **5**, 351 (1952).
5. Вяткин А. Я., Ж. техн. физ., **28**, 2217 (1958).
6. Вяткин А. Я., Ж. техн. физ., **28**, 2455 (1958).
7. Pines D., Solid State Physics, **1**, 367 (1955).

8. Собельман И. И., Фейнберг Е. Л., Ж. эксперим. и теор. физ. **34**, 494 (1958).
9. Боровский И. Б., Шмидт В. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1362 (1957).
10. Никифоров И. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1362 (1957).
11. Боровский И. Б., Батырев В. А., см. настоящий номер журнала, стр. 441.
12. Nilsson Å., Arkiv. fys., 6, 513 (1953).
13. Beeman W. W., Friedman H., Phys. Rev., **56**, 392 (1939).
14. Вильсон А., Квантовая теория металлов, стр. 121, ГТТИ, М.— Л., 1941.
15. Костарев А. И., Ж. эксперим. и теор. физ., **11**, 60 (1941); то же, **19**, 413 (1949).
16. Shiraiwa T., Ishimura T., Sawada M., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 847 (1958).
17. Kleinn W., Optik, **11**, 226 (1954).
18. Боровский И. Б., Кабанов А. Н., Кушнир А. Н., Шмидт В. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 38, вып. 5 (1960).
19. Кабанов А. Н., Милютин В. И., Радиотехника и электроника, 4, 109 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. МАЛКОВСКАЯ

ЗАМЕЧАНИЕ ПО ПОВОДУ ИНДЕКСА АСИММЕТРИИ ЛИНИЙ $K_{\alpha_{1,2}}$ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Известно, что линии $K_{\alpha_{1,2}}$ переходных элементов асимметричны. Снайдер [1] и Вайнштейн [2] объясняют эту асимметрию взаимодействием $3d$- и $2p$-электронов, причем индекс асимметрии линий $K_{\alpha_{1,2}}$ определяется количеством неспаренных $3d$-электронов. Мы хотим обратить внимание на несколько фактов, которые, по нашему мнению, заставляют пересмотреть понятие индекса асимметрии и сделанные на основе этого понятия выводы.

Если сравнить значения индекса асимметрии линий $K_{\alpha_{1,2}}$, полученные разными авторами, то оказывается, что их разброс значений гораздо больше погрешности в определении величины индекса асимметрии. Такое несовпадение данных вытекает, вероятно, прежде всего из различия в приборном расширении линий. Величину и форму этого расширения трудно определить. Для наглядности мы приводим значения индекса асимметрии линий Mn-K_{α_1} и Fe-K_{α_1}, найденные разными авторами (табл. 1).

Таблица 1

Индексы асимметрии линий Mn-K_{α_1} и Fe-K_{α_1}

Автор	Mn	Fe
Allison, 1933 [3]		1,8
Parratt, 1933 [4]	1,60	1,65
Bearden, Shaw, 1935 [5]	1,52	1,61
Parratt, 1936 [6]	1,43	1,60
Roseberry, Bearden, 1936 [7]	1,54	
Вайнштейн, Боровский, 1945 [8]		1,40
Немнонов, Колобова, 1958 [9]		1,52
Malkovska, 1959		1,45

Данные табл. 1 показывают, что изменение индекса асимметрии не позволяет сделать физических выводов, если не соблюдены одинаковые условия эксперимента.

Но можно ли делать такие выводы даже при одинаковых условиях эксперимента? Для этого необходимо, чтобы существовала зависимость индекса асимметрии от какой-нибудь другой величины. Например, в случае упомянутого объяснения зависимости индекса асимметрии от количества неспаренных $3d$-электронов было бы необходимо, чтобы индекс асимметрии K_{α_1}-линии какого-либо элемента в разных химических состояниях возрастал, если возрастает количество неспаренных $3d$-электронов. Розбери и Бирден [7] приводят практически одинаковые значения индекса асимметрии для Fe (1,61), Fe_2O_3 (1,61), Fe_3O_4(1,58), FeS (1,58), хотя ясно, что $3d$-уровень железа у этих веществ заполнен по-разному. Снайдер [10] получил для линии K_{α_1} никеля в соединении $NiSO_4$ большее значение индекса асимметрии (1,89), чем для $CoCl_3$ (1,65), хотя количество неспаренных электронов в случае $NiSO_4$ меньше. В случае железа и его соединений нами также не обнаружена пропорциональность индекса асимметрии количеству неспаренных $3d$-электронов или магнитному моменту вещества. Измерения производились флуоресцентным методом на двойном кристалл-спектрометре с монокристаллами германия с использованием плоскости (111). Измеренные значения индекса асимметрии линии K_{α_1} представлены в табл. 2, где приводятся также магнитные моменты вещества и числа неспаренных $3d$-электронов железа в соответствующем соединении.

На основе сказанного мы считаем необходимым подумать о том, является ли индекс асимметрии, так как он определяется, пригодной характеристикой меры асимметрии линий. Далее, мы считаем, что необходимо более подробно и точно исследовать природу асимметрии линий $K_{\alpha_1,2}$ переходных элементов. Во всяком случае утверждения, содержащиеся в работе Немнонова и Колобовой [9], что «индекс асимметрии в силу своей внутренней природы зависит, по-видимому, только от оставшегося числа нескомпенсированных спин-электронов в $3d$-слое переходного металла» и что «величина индекса асимметрии K_{α_1}-линий может быть использована в качестве показателя, характеризующего изменение магнитного момента атомов переходного металла», следует считать малообоснованными.

Таблица 2

Вещество	Индекс асимметрии K_{α_1}	Число магнетонов Бора на атом	Число неспаренных $3d$-электронов
Fe^{3+} [$Fe_2(SO_4)_3$; $NH_4Fe(SO_4)_2$]	1,47	5,86	5
Fe^{2+} [$FeSO_4$: $(NH_4)_2 \cdot (FeSO_4)_2$]	1,51	5,25	4
Fe	1,45	2,22	2,22
$K_3[Fe(CN)_6]$	1,21	2,33	1
FeS_2	1,36	0,6	—
$K_4[Fe(CN)_6]$	1,11	0	0

Институт технической физики
Чехословацкой Академии наук

Цитированная литература

1. Snyder T. M., Phys. Rev., 59, 689 (1941).
2. Wainstein E. E., Докл. АН СССР, 40, 102 (1943).
3. Allison G., Phys. Rev., 44, 63 (1933).
4. Parrat L. G., Phys. Rev., 44, 695 (1933).
5. Bearden J. A., Show S. H., Phys. Rev., 48, 18 (1935).
6. Parrat L. G., Phys. Rev., 50, 1 (1936).
7. Roseberry H. H., Bearden J. A., Phys. Rev., 50, 204 (1936).
8. Вайнштейн Э. Е., Боровский И. Б., Докл. АН СССР, 49, 342 (1945).
9. Немнонов С. А., Колобова К. М., Физ. металлов и металловедение, 6, 466 (1958).
10. Snyder T. M., Phys. Rev., 59, 168 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. А. ОВСЯННИКОВА и И. Б. БОРОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКИХ *K*-СПЕКТРОВ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФИДОВ

Физические свойства сульфидов CuS, NiS и CoS дают основания считать их соединениями интерметаллического типа. Эти сульфиды имеют металлическую проводимость и характерную для металлов зависимость проводимости от температуры (CuS является сверхпроводником). На сульфиде цинка происходит резкое изменение свойств: он является одним из лучших диэлектриков. CuS является диамагнетиком; NiS и CoS парамагнитны, но их парамагнитная восприимчивость значительно меньше, чем у двухвалентных ионов соответствующих металлов в растворах. Именно эти факты, полученные Клеммом [1] в его магнетохимических исследованиях, привели к предположению о том, что данные соединения являются не солями, а интерметаллидами.

Проведенные ранее рентгеноспектральные исследования соединений CuS и NiS [2, 3] состояли в исследовании спектров одного компонента и включали в себя либо исследование спектров поглощения, либо спектров испускания. Нами была исследована тонкая структура рентгеновских эмиссионных и абсорбционных *K*-спектров обоих компонентов в соединениях CuS и NiS (последнее в двух кристаллических модификациях). Для сравнения исследовалась также тонкая структура спектров чистых элементов. Все измерения для каждого элемента производились на одном и том же приборе с одними и теми же линиями сравнения, что позволило надежно фиксировать относительные изменения спектров при переходе от чистого элемента к соединению.

Спектры были получены на рентгеновском вакуумном спектрографе с кристаллом кварца, сфокусированным по методу Капицы — Иоганна (радиус изгиба кристалла 500 мм); метод регистрации фотографический. Спектры серы были получены в первом порядке отражения от плоскостей ромбоэдра $(10\bar{1}\bar{1})$, спектры меди — от $(13\bar{4}0)$. Эмиссионные спектры серы исследовались вторичным методом. Вторичный анод охлаждался водой, что исключало разложение вещества при нагреве. Для возбуждения флуоресцентного излучения вещества служил непрерывный спектр золота.

Было расчетным путем и экспериментально установлено, что оптимальная плотность поглотителя, при которой наилучшим образом выявляются детали тонкой структуры, для серы составляет 1÷1,5 мг см$^{-2}$, для меди 4÷5 мг см$^{-2}$. Поэтому плотность поглотителя CuS и NiS для спектров серы была взята нами 4 мг см$^{-2}$, для спектров меди и никеля 6÷7 мг см$^{-2}$. При получении спектров поглощения серы было обращено особое внимание на то, чтобы не возбуждались отражения высших порядков непрерывного спектра, для чего напряжение на трубке не превышало 5 kV. В этих условиях экспозиции достигали 16 часов, что привело к значительному фону и обусловило невысокую точность измерения положения края (±0,4 XE).

В табл. 1 приведены значения длин волн — средние из 3—5 измерений. На рис. 1 представлены спектры поглощения и испускания чистых меди и серы и в соединении CuS. Спектры серы и меди в соединении расположены так, что точки перегиба длинноволновой части края находятся на одной вертикали и относительно этой вертикали расположены все остальные кривые. Масштаб по энергии для спектров серы и меди одинаковый.

Таблица 1

Длины волн элементов тонкой структуры спектров

Элементы тонкой структуры	В чистом элементе, XE	В соединении CuS		Погрешности, XE
		XE	$\Delta\lambda$, eV	
K-край S	5007,2	5012,1	2,4	±0,4
S-K_{β_1}	5019,4	5021,3	0,9	±0,2
S-K_{β_x}	5013,4	5013,1	0,15	±0,2
K-край Cu	1377,9	1377,5	2,6	±0,1
Cu-K_{β_5}	1378,4	1378,2	1,3	±0,1
Cu-K_{β_1}	1389,65	1389,26	2,6	±0,05

При сопоставлении опытных результатов можно отметить следующее. В то время как в K-спектрах чистой серы имеется энергетический разрыв между серединой коротковолновой ветви последней эмиссионной линии и точкой перегиба длинноволновой части края, типичный для диэлектриков (1,4 eV), в спектре S в CuS такой разрыв отсутствует. Начало края поглощения серы сдвинулось в сторону меньших энергий на 2,4 eV. Появился дополнительный максимум в длинноволновой части края (abc). Отношение интенсивностей наиболее коротковолновых линий K_{β_x} к K_{β_1} в спектрах S в CuS уменьшилось в два раза по сравнению с чистой серой.

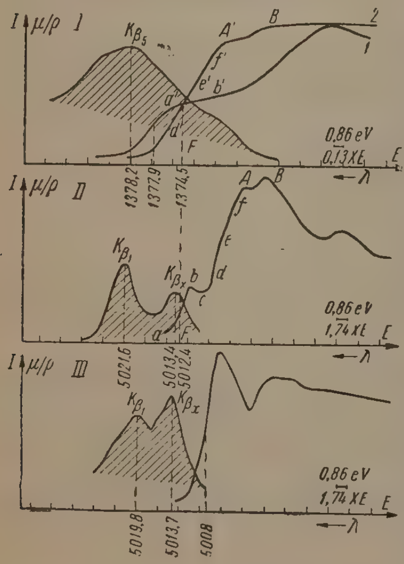


Рис. 1. *I* — спектры Cu: металлической (*1*) и в CuS (*2*); *II*—спектры S в CuS; *III* — спектры чистой серы. Заштрихованы эмиссионные линии

Форма K-края поглощения меди в соединении сильно отличается от края металлической меди: исчезла длинноволновая структура (плато $a'b'$), изменился знак кривизны в области $d'e'f'$ (рис. 1). K-край меди стал похож на K-край цинка. Существенно отметить также и то, что K-края меди и серы, совершенно не схожие между собой в случае чистых элементов, в соединении CuS приобрели значительное сходство: одинаковый знак кривизны в области def, $d'e'f'$; два максимума A и B, A' и B', находящиеся примерно на одинаковых расстояниях от точки F (положение поверхности Ферми).

Линия K_{β_1}-Cu была исследована на микрофокусном спектрографе [4] ионизационным методом (рис. 2). В спектре чистой меди был зафиксирован слабый сателлит $K_{\beta'}$; в случае Cu в CuS он отсутствовал.

Переходя к обсуждению результатов, следует отметить, что вопрос о возможных причинах расщепления последней эмиссионной линии в спектрах серы обсуждался рядом авторов [2, 3, 5]. Поэтому на нем мы останавливаться не будем.

«Белая линия» — максимум коэффициента поглощения в спектре поглощения серы, очевидно, связан с переходом 1s-электронов в незаполненную часть 3p-полосы. Появление дополнительной структуры в длинноволновой части края серы в CuS, сдвиг края в длинноволновую сторону и уменьшение отношения интенсивностей эмиссионных линий K_{β_x} и K_{β_1} в соединении по сравнению со спектрами чистой серы говорят о том, что часть электронов, с переходами которых связана линия K_{β_x} в спектре чистой серы, в соединении перешла в другое состояние. Благодаря этому появилась возможность поглощения фотона с переходом электронов в эти, ранее занятые, состояния. Спектр меди изменился в сторону приближения к спектру цинка, имеющего два 4s-электрона. Таким образом, естественно заключить, что часть 3p-электронов серы перешла в состояние 4s и потому не проявляется в K-спектрах. В кристалле имеется два состояния 4s на каждый атом меди, и одно из них занято 4s-электроном меди. Таким образом, в среднем один электрон серы перешел в состояние 4s. Фактически он является электроном проводимости всего соединения с металлическими свойствами, так же как и «собственный» 4s-электрон меди. Медь в соединении находится в виде иона Cu^+, а в полосе проводимости имеется два 4s-электрона на каждый атом меди. Кроме того, из сопоставления спектров поглощения и испускания серы видно, что ее 3 p-электроны также участвуют в проводимости, так как нет разрыва между заполненной и свободной частью 3p-полосы.

В качестве дополнительного подтверждения изложенной точки зрения можно привести отсутствие сателлита $K_{\beta'}$ в спектре Cu в CuS, так же как в спектре Zn. В самое последнее время было получено еще одно веское доказательство правильности данной выше интерпретации спектра меди в CuS. В. А. Батыревым был исследован K-край поглощения меди в сплаве 30% Cu — 70% Zn. Этот сплав является электронным соединением — фазой Юм—Розери с отношением числа электронов к числу атомов в ячейке 21/13. В этом соединении, где заведомо известно, что число электронов в полосе проводимости больше, чем у чистой меди, край поглощения меди изменился в том же направлении, что и край меди в CuS, хотя тонкая структура в длинноволновой части края не совсем сгладилась, так как 4s-состояния не заполнены полностью (рис. 3).

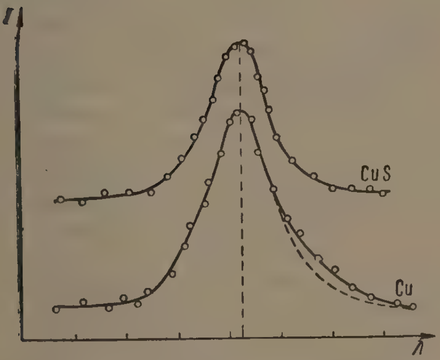


Рис. 2. Линия K_{β_1} в спектре металлической Cu и в CuS

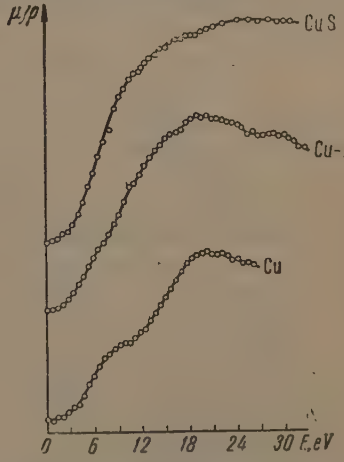


Рис. 3. K-край поглощения Cu в металле, γ-фазе сплава Cu— Zn и в CuS

Таким образом, мы заключаем, что соединение CuS является соединением интерметаллического типа, в котором оба компонента отдают свои электроны в полосу проводимости и остаются в виде положительных ионов, как это обычно имеет место в металле.

Заметим, что энергия ионизации меди $Cu \rightarrow Cu^{2+}$ велика по сравнению с другими близкими металлами, а атом серы легко поляризуется, что известно, например, из данных по рефракции. Оба эти фактора облегчают возможность осуществления того типа соединения, о котором говорилось выше.

Таблица 2

Длины волн элементов тонкой структуры соединений никеля

Элемент тонкой структуры	В миллерите		В структуре типа NiAs		Погрешность, XE
	XE	Δλ, eV	XE	Δλ, eV	
K-край S	5009,9	1,35	5011,4	2,1	±0,4
S-K_{β_1}			5019,4	0,0	±0,2
S-K_{β_x}			5012,0	0,7	±0,2
K-край Ni	1483,89	6,17	1484,05	5,3	±0,04
K-край Ni-металлического	1484,99				±0,04
К-край Ni в NiBi	1485,51	2,93			±0,04

Нами были исследованы также рентгеновские спектры сульфида никеля в двух кристаллических модификациях: миллерит (класс C_{3V}) и гексагональная модификация типа NiAs. Экспериментальные условия и обработка результатов те же, что и для CuS.

На рис. 4 приведены спектры S и Ni в NiS, а в табл. 2 — длины волн различных элементов тонкой структуры K-спектров испускания и поглощения. Наблюдается сдвиг края поглощения S в NiS в длинноволновую сторону на 1,35 eV в миллерите и на 2,1 eV в гексагональной фазе по сравнению со спектром чистой серы; уменьшение интенсивности линии K_{β_x}; смещение начала края Ni в коротковолновую сторону и изменение формы края в том же направлении, что и край меди в CuS, т. е. в крае поглощения Ni исчезает длинноволновая структура и изменяется знак кривизны в области *def*. Однако форма края поглощения S в NiS почти не изменяется по сравнению со спектром чистой серы. Отсутствует также сходство краев поглощения S и Ni в NiS (что имело место в случае CuS). Результаты, полученные при изучении тонкой структуры рентгеновских спектров, позволяют говорить, что соединение NiS относится к тому же типу интерметаллических соединений, что и CuS. Однако имеющиеся факты не позволяют однозначно определить электронную структуру ионного остатка Ni. Наличие свободных 3d-состояний у Ni затрудняет расшифровку и требует дополнительных экспериментальных исследований.

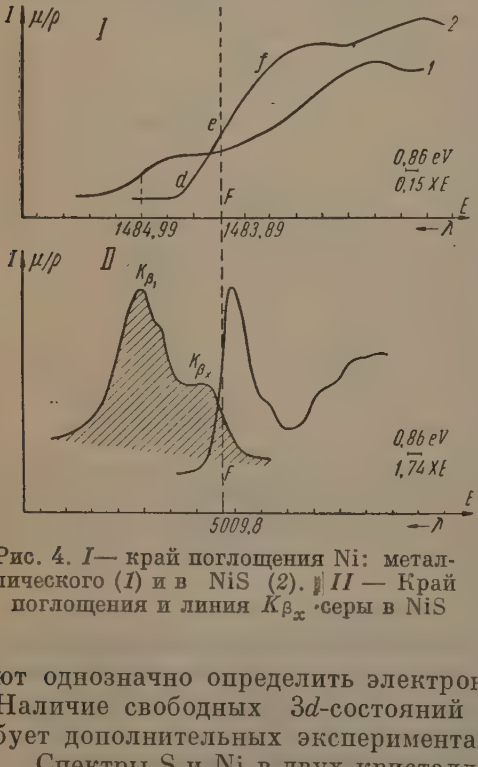


Рис. 4. *I* — край поглощения Ni: металлического (*1*) и в NiS (*2*). *II* — Край поглощения и линия K_{β_x} серы в NiS

Спектры S и Ni в двух кристаллических модификациях отличаются по положению начала края поглощения и максимумов эмиссионных линий, а также по форме края (рис. 5). На рис. 5 приведены края поглощения чистой серы и серы в двух кристаллических модификациях NiS. Характер спектров в общем одинаков; имеется различие в форме максимума коэффициента поглощения.

Экспериментально установлено для двух соединений CuS и NiS сходство *K*-краев поглощения меди и никеля с *K*-краем поглощения цинка. Одно из них (CuS) является сверхпроводником. NiS по своим физическим свойствам мог бы обладать сверхпроводящими свойствами при низкой температуре. Однако электронная структура соединения, следующая из рентгеноспектральных данных (если исходить из представлений, развиваемых одним из нас [6]), указывает на то, что NiS не должен быть сверхпроводником. Специальные измерения, проведенные в лаборатории Н. Е. Алексеевского, подтвердили этот вывод.

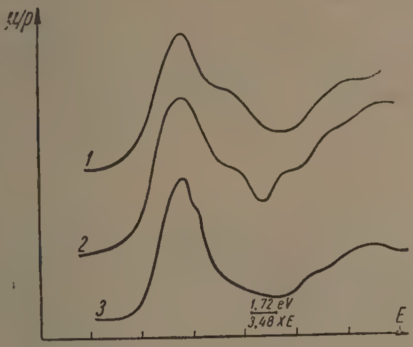


Рис. 5. Край поглощения серы: *1* — чистой; *2* — в гексагональной структуре типа NiAs; *3* — в миллерите

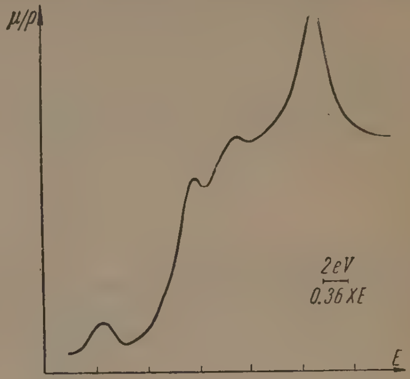


Рис. 6. Край поглощения никеля в NiBi

Для дополнительной проверки была исследована тонкая структура *K*-спектров Ni в сверхпроводящем соединении NiBi. Здесь тонкая структура края поглощения существенно отличается от того, что наблюдается в NiS. После исправления на искажения аппаратуры выявилось сходство края Ni с краями Ti и V. Таким образом, полученные экспериментальные результаты подтверждают высказанные в [6] положения о том, что электронный энергетический спектр несверхпроводящего металла в сверхпроводящем соединении подобен спектру ближайшего к этому металлу сверхпроводника из того же периода таблицы Менделеева. Так, спектр меди в сверхпроводящем соединении CuS подобен спектру сверхпроводника Zn; спектр Ni в сверхпроводящем соединении NiBi подобен спектрам сверхпроводников Ti и V. Такое сравнение имеет смысл проводить во всяком случае для соединений, имеющих одинаковую решетку с соответствующим сверхпроводником. Высказанное предположение основывается на том, что электронный спектр не претерпевает существенных изменений с температурой и сохраняет свой характер как при комнатной температуре, так и при температурах, близких к температуре перехода в сверхпроводящее состояние.

Предположение о связи сверхпроводящих свойств со структурой всего электронного спектра, казалось бы, противоречит современным представлениям теории сверхпроводимости [7, 8] о том, что для возможности возникновения сверхпроводимости существенна лишь структура электронного спектра в непосредственной близости от поверхности Ферми. Однако при любой попытке применить теорию к реальным металлам и объяснить наличие у некоторых из них сверхпроводящих свойств, а также объяснить образование сверхпроводящих соединений из несверхпроводящих элементов [9] приходится оперировать с понятиями эффективного заряда ионов и эффективного числа электронов, т. е. с величинами, определяемыми структурой всего электронного спектра. Именно от этих величин зависит и кулоновское, и индуцированное фононами взаимодействие между электронами, т. е. в конечном счете наличие или отсутствие сверхпроводимости. Сам факт существования сверхпроводящих соединений из несверхпроводящих элементов говорит в пользу высказанных положений. По существу в этих положениях [6] предлагается в особенностях электронного спектра соединения искать благоприятные для сверхпроводимости условия.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Klemm W., Schüth W., Z. allg. Chemie, **203**, 104 (1932).
2. Фогель Я. М., Ж. эксперим. и теор. физ. 15, 545 (1945).
3. Valasek J., Phys. Rev., 43, 612 (1933), **51**, 832 (1937).
4. Боровский И. Б., Дицман С. А., Докл. АН СССР, **124**, 1024 (1959).
5. Боровский И. Б., Рефераты научно-исследовательских работ отделения геолого-географических наук АН СССР, стр. 151. Изд. АН СССР, 1944.
6. Боровский И. Б., Тр. ин-та металлургии АН СССР, т. VI, стр. 24. — Изд. АН СССР, 1960.
7. Боголюбов Н. Н., Толмачев В. В., Ширков Д. В., Новый метод в теории сверхпроводимости.— Изд. АН СССР, 1958.
8. Bardein J., Cooper L. N., Schriffer J. R., Phys. Rev., **108**, 1075 (1957).
9. Pines D., Phys. Rev., **109**, 280 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. Б. БОРОВСКИЙ и В. А. БАТЫРЕВ

ПРИРОДА ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ОСНОВНОГО *К*-КРАЯ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Изучению тонкой структуры основного *К*-края поглощения атомов элементов группы железа посвящено значительное число работ [1—2]. Однако, до настоящего времени ряд особенностей тонкой структуры этих спектров не получил удовлетворительного объяснения.

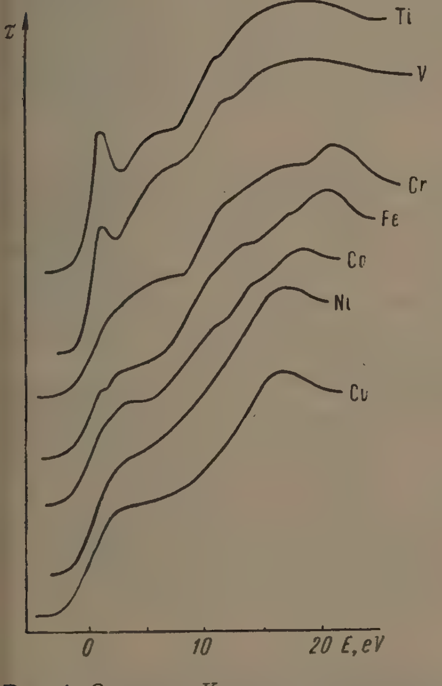


Рис. 1. Опытные *К*-спектры поглощения Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni и Cu

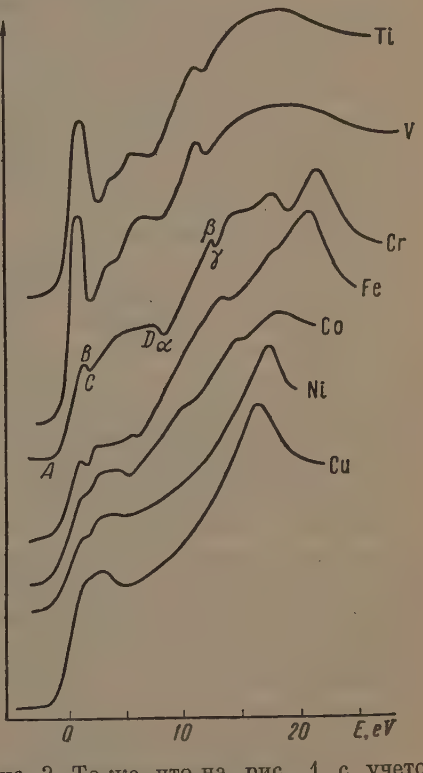


Рис. 2. То же, что на рис. 1, с учетом аппаратурных искажений

В настоящей работе *К*-спектры поглощения металлов группы железа исследовались на спектрографе с изогнутым кристаллом кварца большой разрешающей силы (в рабочей области длин волн отношение $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ было около 10000).

Опытные кривые *К*-краев поглощения приведены на рис. 1. На рис. 2 приведены те же кривые, исправленные на аппаратурные искажения по методу, описанному в работе [3]. Рассмотрение кривых рис. 1 и 2 позволяет отметить характерные их особенности: в крайней длинноволновой части K-основных краев поглощения переходных элементов группы железа имеет место структура ABC, постепенно затухающая с увеличением порядкового номера элемента. За этой структурой в сторону коротких длин волн следует горизонтальное плато и затем крутой подъем кривой коэффициента поглощения.

Если крайнюю длинноволновую структуру ABC связать с переходом фотоэлектрона в незаполненную часть $3d$-полосы, то постепенное затухание этой структуры с увеличением порядкового номера элемента можно поставить в соответствие постепенному заполнению $3d$-полосы от ванадия к меди. Горизонтальное плато CD логично связать тогда с переходом фотоэлектронов в $4sp$ -полосу. В большинстве же исследований [1, 2] переходам в незаполненую часть $3d$-полосы ставился в соответствии участок $ABCD$, включающий горизонтальное плато. Последним предположением нельзя объяснить наличие участка ACD у меди, у которой $3d$-полоса должна быть заполнена целиком. Следующий за горизонтальным плато CD крутой подъем кривой коэффициента поглощения соответствует увеличению вероятности перехода при фотоэффекте в область $4p$-состояний.

Элемент	Расстояние между характерными точками eV			Расстояние между максимумами характеристических потерь, eV
	A и α	B и β	C и γ	
Ti	8,5	9,0	9,0	10
V	8,5	10,5	9,8	—
Cr	9,3	11,2	10,9	10
Fe	7,2	9,1	—	8
Co	7,8	8,2	9,6	8

На кривых K-краев поглощения Ti, V, Cr, Fe, Co (рис. 2) и, в первую очередь, на спектре поглощения хрома отчетливо наблюдается повторение структуры начального поглощения (участок ABC и его повторение — участок $\alpha\beta\gamma$).

В таблице приведены расстояния (в eV) между точками A и α, B и β, C и γ на соответствующих кривых K-краев поглощения. Эти расстояния сопоставлены с расстояниями между максимумами характеристических потерь энергии электронов в тонких фольгах [4]. Согласно [4], возникновение характеристических потерь энергии электронов обязано возбуждению коллективных плазменных колебаний свободных электронов в твердом теле. Характеристические потери электронов возможны также за счет возбуждения одноэлектронных переходов.

Таким образом, мы считаем, что основной край K-спектра поглощения представляет собой наложение двух краев поглощения: одного, связанного с обычным фотоэффектом, и второго, обязанного фотоэффекту с одновременным возбуждением либо плазменных колебаний электронов, либо возбуждением электронов внешних уровней атома. Естественно, что второй край поглощения должен повторять всю структуру первого. Однако полной тождественности обоих краев поглощения не будет из-за разницы в продолжительности жизни этих двух возбужденных состояний.

Институт металлургии Академии наук
им. А. А. Байкова

Цитированная литература

1. Beeman W. W., Friedman H., Phys. rev., 56, 392 (1939).
2. Боровский И. Б., Докл. АН СССР, 26 (1940).
3. Никифоров И. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1362 (1957).
4. Pines D., Solid State Physics, 1, 367 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. Д. БОРИСОВ, В. В. НЕМОШКАЛЕНКО и А. М. ФЕФЕР

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИКЕЛЯ НА СТРУКТУРУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЭЛЕКТРОНОВ ЖЕЛЕЗОХРОМИСТЫХ СПЛАВОВ

I

В нашей работе [1] приведен экспериментальный материал по структуре энергетического спектра электронов в железохромистых сплавах. Однако круг вопросов, связанных с легированием этих сплавов третьим компонентом, улучшающим их технологические свойства и не снижающим их жаропрочность, оставался открытым.

Целью данной работы являлось установить характерные изменения в структуре энергетического спектра электронов железохромистых сплавов, вызванные влиянием легирования их третьим компонентом — никелем.

Объектами исследования служили K_{β_5}-линии хрома и железа, обусловленные переходом электронов из полосы проводимости на K-уровень, в сочетании с коротковолновым $K_{\beta'''}$-сателлитом, и K_{β_1} линии тех же элементов, обусловленные переходом электронов из $3p$- на K-уровень.

Указанные спектральные линии были сняты при температуре 1000° от чистых хрома и железа и сплавов Fe-Cr-Ni № 1, 2, 3, 4 и 5, содержащих, соответственно, 40 $\%_{\text{вес}}$ железа и 0, 2 5, 7 и 10 $\%_{\text{вес}}$ легирующего элемента никеля. Спектральные линии K_β-группы никеля от сплавов № 2, 3, 4 и 5 не снимались из-за слабой их интенсивности.

Исходными металлами служили хром, железо и никель (электролитические). Все сплавы были изготовлены в вакуумной высокочастотной печи. Из указанных объектов вырезались специальные пластинки, которые крепились потом на первичном антикатоде рентгеновской трубки. Гомогенизирующий отжиг сплавов проводился при температуре 1150° в течение 50 час.

Рабочий вакуум в системе был порядка $8 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и контролировался ионизационным вакуумметром ВИ-3.

Линии Fe-K_β-группы снимались в четвертом, а Cr-K_β — в третьем порядках отражения.

В целях контроля постоянства состава сплавов в области фокусного пятна до и после съемки линий K_β-группы в оптимальных условиях снимались Cr-$K_{\alpha_{1,2}\,\text{III}}$ и Fe-$K_{\beta_1\,\text{IV}}$-линии. Постоянство, в пределах разброса, соотношения интенсивностей указанных спектральных линий говорило о том, что состав сплавов в процессе съемки практически оставался неизменным.

В табл. 1 приведены данные дисперсии в области линий K_β-группы хрома и железа. Разложение сложного контура K_β-полосы железа производилось методом последовательного вычитания в каждой точке контура K_{β_5}-полосы фотографических плотностей $K_{\beta'''}$-сателлита.

Методика работы была аналогична описанной в прежней работе [2]. Ширина K_{β_5}-полосы $T_{\max}$ определялась как сумма двух слагаемых: T_1 и T_2, где T_1 — ширина коротковолновой, а T_2 — длинноволновой ветвей K_{β_5}-полосы.

Таблица 1

Линия	λ, XE	$\frac{\Delta\lambda}{\Delta l}$, XE мм$^{-1}$	$\frac{\Delta\nu}{\Delta l}$, eV мм$^{-1}$	$\frac{\Delta(\nu/R)}{\Delta l}$, Ry мм$^{-1}$
Fe-$K_{\beta'''}$	1738,60	2,45192	10,02657	0,73698
Fe-K_{β_5}	1740,54	2,44631	9,98147	0,73366
Fe-K_{β_1}	1752,99	2,41003	9,68982	0,71222
Cr-$K_{\beta'''}$	2061,38	3,90399	11,35647	0,83473
Cr-K_{β_5}	2066,53	3,89294	11,26796	0,82822
Cr-K_{β_1}	2080,60	3,86247	11,02889	0,81065

Таблица 2

Объект исследования	T_1, eV	T_2, eV	$T_{\max}$, eV		Линия
Хром	1,8	8,9	10,7		Cr-K_{β_5}
Железо	1,8	10,8	12,6		Fe-K_{β_5}
Сплав № 1 Fe-Cr	2,0	10,0	12,0	11,9	Cr-K_{β_5}
(40% Fe)	1,9	9,9	11,8		Fe-K_{β_5}
Сплав № 2 Fe-Cr-Ni	2,1	9,8	11,9	11,9	Cr-K_{β_5}
(40% Fe, 2% Ni)	1,9	10,0	11,9		Fe-K_{β_5}
Сплав № 3 Fe-Cr-Ni	2,1	9,8	11,9	12,1	Cr-K_{β_5}
(40% Fe, 5% Ni)	1,9	10,4	12,3		Fe-K_{β_5}
Сплав № 4 Fe-Cr-Ni	2,1	10,4	12,5	12,4	Cr-K_{β_5}
(40% Fe, 7% Ni)	1,9	10,3	12,2		Fe-K_{β_5}
Сплав № 5 Fe-Cr-Ni	2,1	10,7	12,8	12,6	Cr-K_{β_5}
(40% Fe, 10% Ni)	1,9	10,5	12,4		Fe-K_{β_5}

Таблица 3

Объект исследования	Линия	λ, XE	E, eV	Энергия коротковолн. края, eV
Хром	Cr-$K_{\beta'''}$	2061,00	6003,25	—
	Cr-K_{β_5}	2066,64	5986,87	5988,67
	Cr-K_{β_1}	2080,61	5946,67	—
Сплав № 1	Cr-$K_{\beta'''}$	2060,89	6003,57	—
	Cr-K_{β_5}	2066,72	5986,64	5988,64
Сплав № 2	Cr-$K_{\beta'''}$	2061,11	6002,93	—
	Cr-K_{β_5}	2066,71	5986,66	5988,76
Сплав № 3	Cr-$K_{\beta'''}$	2061,02	6003,19	—
	Cr-K_{β_5}	2066,74	5986,58	5988,68
Сплав № 4	Cr-$K_{\beta'''}$	2060,92	6003,49	—
	Cr-K_{β_5}	2066,76	5986,52	5988,62
Сплав № 5	Cr-$K_{\beta'''}$	2061,11	6002,93	—
	Cr-K_{β_5}	2066,68	5986,75	5988,85
Сплавы № 1—5	Cr-K_{β_1}	2080,63	5946,61	—

В табл. 2 приведены сводные расчетные данные для T_1, T_2 и $T_{\max}$, снятых при температуре 1000° от чистых металлов и от сплавов Fe-Cr-Ni с различной концентрацией никеля.

В табл. 3 и 4 приведены сводные расчетные данные для длин волн и энергии фотонов, составленные по данным обработки соответствующих спектрограмм.

Таблица 4

Объект исследования	Линия	λ, XE	*E*, eV	Энергия коротковолн. края, eV
Железо	Fe-$K_{\beta'''}$	—	—	—
	Fe-K_{β_5}	1740,41	7109,07	—
	Fe-K_{β_1}	1752,97	7058,14	7110,87
Сплав № 1	Fe-$K_{\beta'''}$	1737,96	7119,09	—
	Fe-K_{β_5}	1740,45	7108,91	7110,81
Сплав № 2	Fe-$K_{\beta'''}$	1738,06	7118,68	—
	Fe-K_{β_5}	1740,47	7108,83	7110,73
Сплав № 3	Fe-$K_{\beta'''}$	1738,19	7118,15	—
	Fe-K_{β_5}	1740,53	7108,58	7110,48
Сплав № 4	Fe-$K_{\beta'''}$	1737,93	7119,22	—
	Fe-K_{β_5}	1740,49	7108,75	7110,65
Сплав № 5	Fe-$K_{\beta'''}$	1737,97	7119,05	—
	Fe-K_{β_5}	1740,48	7108,79	7110,69
Сплавы № 1—5	Fe-K_{β_1}	1752,97	7058,14	—

По данным табл. 2, 3 и 4 и энергиям *K*-уровней хрома и железа была построена схема 3*d*-полосы сплавов Fe-Cr-Ni, представленная на рис. 1.

Для энергии *K*-уровней хрома и железа соответственно были приняты значения 5993,12 и 7115,10 eV, равные сумме значений энергии коротковолновых краев их K_{β_5}-полос и работы выхода [3].

II

Не трудно видеть, что при построении энергетической схемы 3*d*-полосы сплавов системы Fe - Cr - Ni мы исходили из положения о постоянстве, в пределах наших возможностей, значений энергии *K*-уровней хрома и железа и практической независимости этих значений от степени экранирования внутренних электронов атомов «внешними» 4*s*-электронами [4—6].

Прямой ответ на вопрос, за счет чего происходят наблюдаемые на опыте смещения *K*-края коротковолновых и длинноволновых ветвей последних эмиссионных полос — за счет ли энергии *K*-уровня или за счет изменения энергии Ферми — могут дать как результаты измерений на магнитных спектрометрах [7], так и рентгеноспектральные данные.

В нашем случае высокая степень точности определения положения максимумов спектральных линий позволяет однозначно решить поставленный вопрос. Так, если придерживаться точки зрения Каральника [4—6], то в случае смещения *K*-края или коротковолновой ветви последней эмиссионной полосы мы должны ожидать смещения всех энергетических уровней атома на разную величину, зависящую от вероятности пребывания внешних электронов на этих уровнях, обусловленную разной степенью экранирования внешними электронами внутренних энергетических уровней атома

В данном случае, наряду со смещением $1s$-уровней хрома и железа, можно было бы ожидать смещения их $2p$- и $3p$-уровней на разную величину. Однако контрольные измерения, связанные с положением максимумов K_{β_1}-линий хрома и железа, обусловленных переходом $3p$-электронов на K-уровень, никакого смещения в пределах разброса ± 0,01XE не показали. В качестве стандартных спектральных линий в этих измерениях использовались Co-K_{α_1} и Cu-K_{α_1}-линии. Больше того, при отсчете положения Fe-K_{β_1}-линии от Cr-K_{α_1}-линии сплавов, обусловленной переходом электронов из $2p$- на K-уровень, длина ее, с той же степенью точности, во всех случаях оказалась постоянной.

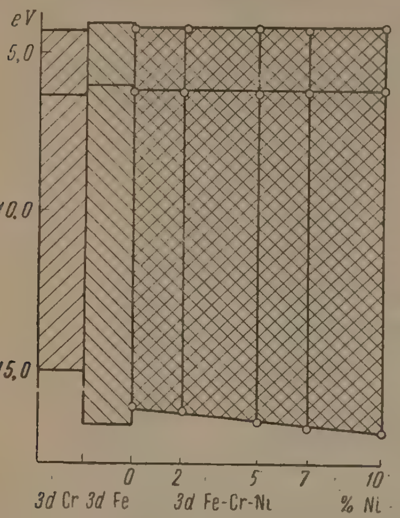


Рис. 1. Схема $3d$-полосы сплавов Fe-Cr-Ni

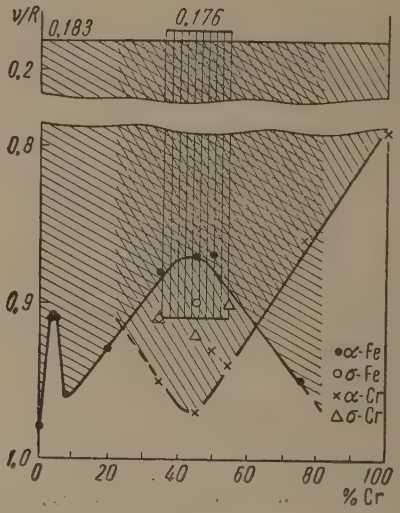


Рис. 2. Схема перекрытия энергетических полос Cr и Fe в сплавах Fe-Cr

Все это дает основание считать, что построенная нами схема энергетической $3d$-полосы сплавов Fe-Cr-Ni является правильной и позволяет сделать следующие основные выводы.

1. При частичной замене хрома никелем в сплаве Fe-Cr (40% Fe) расширяется узкая область концентрации компонентов сплава, показанная нами в работе [1], у которой $3d$-полоса характеризуется наличием полностью обобществленных «внешних» электронов хрома и железа (рис. 2).

2. По мере увеличения концентрации никеля в сплаве Fe-Cr (40% Fe) происходит расширение $3d$-полосы за счет понижения дна $3d$-полосы сплава (рис. 1).

Институт металлофизики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Борисов Н. Д., Немошкаленко В. В., Фефер А. М., Докл. АН СССР, **121**, 264 (1958).
2. Борисов Н. Д., Немошкаленко В. В., Фефер А. М., Изв. АН СССР, Сер. физ., **21**, 1424 (1957).
3. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Functionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 1 Band, 4 Teil, S. 760.— Berlin, 1955.
4. Каральник С. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1445 (1957).
5. Каральник С. М., Украïнськ. фiз. ж., 2, 333 (1957).
6. Каральник С. М., Науковi повiд. Киïвськ. ун-т. Фiзика, вип. 1, 41 (1956).
7. Sokolowski E., Nordling C., Siegbahn K., Arkiv. fys. **12**, **4**, 301 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. А. НЕМНОНОВ

О ТОНКОЙ СТРУКТУРЕ ОСНОВНОГО *K*-КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА, ИХ СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ

Одной из основных задач изучения электронной структуры переходных металлов, их сплавов и соединений является установление соответствия между изменением различных рентгеноспектральных характеристик, с одной стороны, и изменением электронной структуры и характера междуатомных сил связи, с другой. Цель данного сообщения — рассмотреть ряд экспериментальных данных, позволяющих вскрыть некоторые закономерности в изменении тонкой структуры основного *K*-края поглощения переходных металлов первого длинного периода в зависимости от характера междуатомного взаимодействия в сплавах и соединениях, и сформулировать наиболее вероятную интерпретацию, отвечающую этим данным.

Рассмотрим сначала тонкую структуру основного *K*-края поглощения одного из переходных металлов, например железа (кривая *1*, рис. 1) [1]. На основании результатов работ Бимана и Фридмана [2], Костера и Кистра [3] и Нильсона [4] основные элементы структуры главного *K*-края поглощения переходных металлов от скандия до меди могут быть интерпретированы следующим образом: длинноволновой наплыв на кривой, т. е. начальная область поглощения (в наших обозначениях область *abc*), соответствует в основном переходам 1*s*-электронов на незанятые состояния 3*d*-4*s*-обобщенной полосы, обладающей до некоторой степени *p*-характером. Участок *cA* главного края поглощения соответствует в основном переходам *K*-электронов в 4*p*-полосу (между точками *c* и *A* на кривых поглощения хрома и железа наблюдается еще один перегиб, происхождение которого здесь не рассматривается). Тонкая структура основного *K*-края поглощения переходных металлов хорошо воспроизводится на кривых *K*-возбуждения, полученных методом изохромат характеристического спектра [4]. Наряду с этим на кривых *K*-возбуждения переходных металлов от Ti до Ni вырисовывается так называемая *h*-структура, признаки которой обнаруживаются на кривых начального поглощения основного *K*-края некоторых металлов (хрома [5]). В образовании тонкой структуры основного *K*-края переходных металлов участвуют переходы 1*s*-электронов на свободные уровни *d*-, *s*- и *p*-симметрии. Спектральное распределение коэффициента поглощения в пределах основного края будет определяться как степенью заполнения электронами 3*d*-, 4*s*- и 4*p*-полос, имеющих различные плотности состояний, так и степенью гибридизации *d*-, *s*- и *p*-орбит, обусловливающей вероятности соответствующих переходов. При образовании сплавов могут меняться оба эти фактора, что приводит к трансформации основного края поглощения. В качестве примера рассмотрим железо-алюминиевые сплавы.

В работах [1, 6] приводятся данные, свидетельствующие о том, что при сплавлении алюминия с железом часть наиболее внешних электронов алюминия втягивается в сферу действия ионов железа, в результате чего с повышением концентрации алюминия должно увеличиваться заполнение двух перекрывающихся 3*d*-4*s*-полос железа. Некоторые из этих данных приведены в табл. 1, где точка b означает положение (в шкале энергии) середины кривой начального поглощения; f— положение середины всего края (скачка) поглощения; A — первый максимум поглощения и

$$q = \frac{(\mu / \rho)_C}{(\mu / \rho)_A}$$

— отношение величины начального поглощения ко всему скачку коэффициента поглощения.

Из табл. 1 видно, что основные характеристики главного края, т. е. середина кривой начального поглощения b и середина всего скачка f смещаются в сторону меньших энергий. Однако здесь мы хотим отметить другой, не менее интересный, факт, а именно: оказывается, что не все участки основного края смещаются в одинаковой степени — наибольшее смещение с повышением концентрации алюминия испытывает точка f; середина кривой начального поглощения (точка b) смещается значительно меньше (не более чем на 1 eV), а положение точки A вплоть до 50%$_{\text{ат}}$ алюминия практически остается неизменным. В случае интерметаллического соединения $FeAl_3$ наблюдается не только сильное различие в величине смещения, но даже в направлении смещения этих точек. Если на кривой *III* основного K-края поглощения железа в $FeAl_3$ участок *abc* (по аналогии с кривыми *I* и *II*, рис. 1) принять за начальную область поглощения, то оказывается, что середина кривой начального поглощения смещается не в длинноволновую сторону, как это было для сплавов с меньшим содержанием алюминия, а в коротковолновую.

Таблица 1

C_{Al}, %ат	b, eV	f, eV	A, eV	q
0 (чистое железо)	7110,4	7117,1	7129,0	0,35
17	7110,0	7115,7	7128,9	0,39
25	7109,7	7114,8	7128,9	0,42
50	7109,3	7114,2	7129,4	0,48
75	7111,1	7113,9	7137,0	0,65

Максимум A смещается в сторону больших энергий на 8 eV по сравнению с положением точки A для других сплавов. В противоположность этим двум характеристикам середина всего края поглощения (точка f) испытывает максимальное (из всех исследованных железо-алюминиевых сплавов) смещение в длинноволновую сторону (7113,8 eV вместо 7117,1 eV для чистого железа). Таким образом, различные участки основного K-края поглощения переходного металла, находящегося в одном и том же веществе, могут по-разному изменяться не только по величине их смещения в ту или другую сторону, но и по знаку этого смещения.

Из кривых K-краев поглощения железа, приведенных в работе [1], видно, что одновременно с увеличением начального поглощения при повышении содержания алюминия в сплаве (вплоть до 50%) происходит сглаживание перегиба, обозначенного точкой c. Кривая основного K-края поглощения железа трансформируется таким образом, что при повышенных концентрациях алюминия ($FeAl_3$ — рис. 1, FeAl [1]) начинает проявляться хорошо выраженная выпуклость, направленная вверх. Такое видоизменение основного края может происходить за счет увеличения в этой области энергий примеси p-состояний, дополнительно вносимой валентно-активными $3p$-уровнями атомов алюминия.

В противоположность железо-алюминиевым сплавам в окислах железа (рис. 2 [3]) так же, как и в других ионных и ионно-ковалентных соединениях переходных элементов, наблюдается резкий спад начального поглощения. Сильный спад интенсивности начального поглощения переходных элементов в окислах и других соединениях можно объяснить значительным или полным исчезновением примеси *p*-состояний в 3*d*- и 4*s*-полосах энергий. Этот фактор является основным, так как он предопределяет вероятность соответствующих электронных переходов. *K*-электроны будут совершать переходы в первую дозволенную полосу (4*p*-полосу),

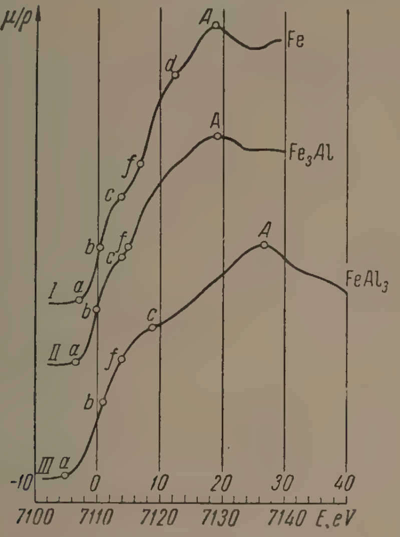


Рис. 1. Структура основного *K*-края поглощения железа в Fe, Fe_3Al и $FeAl_3$;

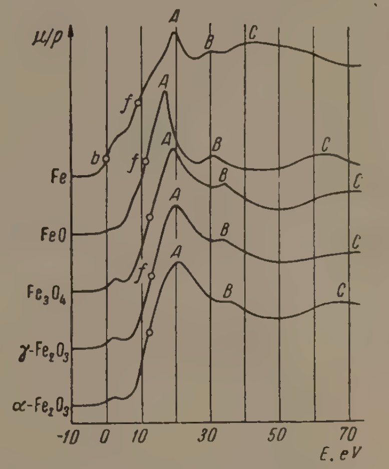


Рис. 2. Структура основного *K*-края поглощения железа в окислах [3]

минуя одну или две нижележащие, полностью или частично свободные, энергетические полосы (4*s* и 3*d*) и запретную зону между ними, ширина которой определяется характером сил связи в данном веществе. В результате этого середина основного края поглощения действительно может испытать сильное смещение в коротковолновую сторону, как это наблюдается в солях или окислах переходных металлов [7].

Отсутствие 4*p*-состояний в области энергий 4*s*-3*d*-квазиуровней ионов переходного элемента в сильно полярных кристаллах объясняется большим удалением друг от друга ионов металла, что приводит к значительному уменьшению ширины 4*s*- и 4*p*-полос, а следовательно, к увеличению разрыва между ними, т. е. к появлению запрещенной зоны. Это обстоятельство находит свое подтверждение также и в том, что первый максимум на кривых *K*-краев поглощения переходных элементов в соединениях становится более узким и ярко выраженным.

К этому следует добавить и другой, не менее важный фактор, действующий в таком же направлении. Этот фактор заключается в том, что *np*-уровни валентной полосы отрицательных ионов, обычно достраивающиеся до октэтной конфигурации (с учетом *ns*-уровней), являются, очевидно, сильно локализованными, и в противоположность 3*p*-состояниям атомов алюминия в железо-алюминиевых сплавах, не могут вносить примесь этих *np*-состояний в свободную часть 4*s*- и 3*d*-полос ионов металла. В кристаллах с сильно выраженной полярной связью эти факторы приводят к полному исчезновению начальной области поглощения в *K*-краях некоторых переходных элементов, что иллюстрируется кривыми *K*-краев поглощения двухвалентных ионов меди, никеля и кобальта в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ [8].

Вследствие слабой разрешающей силы приборов и недостаточно тщательных исследований, проведенных в более ранних работах, начальная область поглощения в *K*-краях переходных металлов не была обнаружена для многих полярных и полярно-ковалентных веществ, в которых впоследствии она была выявлена с достаточной четкостью [5, 8]. Еще в большей степени начальная или длинноволновая область K-края поглощения выявляется в различных окислах, фторидах и сульфидах переходных металлов [8]. То обстоятельство, что истинная структура энергетических полос в рассматриваемых соединениях завуалирована правилами отбора и не адекватно отображается в K-спектрах поглощения, привело к ошибочному сопоставлению двух различных по своей природе точек на кривых основного K-края поглощения переходных элементов. В одном случае положение границы раздела между занятыми и свободными состояниями (поверхность Ферми) характеризуется в некотором приближении энергией соответствующей середине кривой начального поглощения (точка b),

Таблица 2

Положение характерных точек основного K-края поглощения элементов от ${}_{24}$Cr до ${}_{30}$Zn в различных соединениях

Исследуемое вещество	(f—b), eV	(A—b), eV	Δf, eV	ΔA, eV	q, %	Источник
Cr	6,8	18,7	0	0	49	[5]
$Cr_2(SO_4)_3$	13,2	18,6	+6,4	—0,1	—	
$CrCl_3$	10,4	17(21)	+3,6		+	
Cr_2O_3	10,8	17,5(20,7)	+4,0		+	
Mn	10,0	17,0	0	0	33	[3]
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	7,5	12,5	—2,5	—4,5	+	[8]
$MnSO_4 \cdot H_2O$	7,4	12,6	—2,6	—4,4	+	
MnF_2	6,3	13,3	—3,7	—3,7	+	
MnO	9,2	15,5	—0,8	—1,5	+	[3]
Mn_3O_4	10,5	19,5	0,5	+2,5	+	
Mn_2O_3	12,0	19,7	+2,0	+2,7	+	
MnO_2	12,0	19,4	+2,0	+2,4	+	[8]
Fe	8,5	19,8	0	0	29	[2]
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	8,8	14,2	+0,3	—5,6	3	[8]
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	9,3	14,6	+0,8	—5,2	4	
FeF_2	11,1	20,0	+2,6	+0,2	6	
Fe_2O_3	10,8	20,0	+2,3	+0,2	10	
FeO	11,0	16,5	+2,5	—3,3	3	[3]
Fe_3O_4	12,0	19,2	+3,5	—0,6	8	
FeS	5,5	18,9	—3,0	—0,9	20	[8]
Co	7,0	20,0	0	0	36	[2]
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	9,1	13,8	+2,1	—6,2	—	
CoF_2	9,6	16,3	+2,6	+3,7	+	[8]
Co_2O	11,3	20,0	+4,3	0	+	
CoS	7,1	21,0	+0,1	+1,0	+	
Ni	8,0	17,3	0	0	42	[2]
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	11,0	16,2	+3,0	—1,1	—	[8]
NiF_2	11,7	16,2	+3,7	—1,1	—	
Ni_2O_3	11,1	17,4	+3,1	+0,1	+	
NiO	11,1	17,5	+3,1	+0,2	+	
NiS	7,9	?	—0,1	7	—	
Cu	6,0	14,7	0	0	48	[2]
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	10,0	17,9	+4,0	+3,2	—	[8]
CuO	5,0	18,7	—1,0	+4,0	+	
Cu_2O	3,0	17,4	—3,0	+2,7	—	
CuS	4,3	18,6	—1,7	+3,9	+	
Cu_2S	3,9	19,6	—2,1	+4,9	+	
Zn	0,8	10,1	0	0	73	[ ]
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	2,8	7,4	+2,0	—2,7		
ZnO	0,4	8,4	—0,4	—1,7		[8]
ZnO_2	3,0	7,8	+2,2	—2,3		
ZnS	0,0	4,9(9,6)	—0,8	—5,2 (—0,5)		

обусловленной для металлического состояния переходами K-электронов в незанятую часть обобщенной $3d$-$4s$-полосы. В другом крайнем случае, соответствующем, в основном, ионным кристаллам, за начало незанятых электронами состояний берется середина кривой всего скачка коэффициента поглощения, т. е. точка f, возникновение которой обусловлено K-электронными переходами уже в другую, более высокую, а именно в $4p$-полосу; при этом не учитывается, что имеется более низкая по энергии и полностью свободная $4s$-полоса (а также и частично свободная $3d$-полоса). При таком сравнении совершенно не равнозначных как по своему происхождению, так и по положению в энергетической шкале точек b и f естественно следует ожидать весьма большого так называемого «смещения» K-края поглощения переходного элемента в ионном соединении.

Ошибочность такого сравнения K-краев поглощения чистых металлов с положением K-краев в ионных соединениях видна из того, что если сопоставить положение точек b и f на каждой из кривых K-краев поглощения переходных элементов, то оказывается, что энергетическая разность между этими точками для чистых металлов того же порядка величины, что и для многих их солей, окислов и других подобных соединений (см. табл. 2, графа 2).

Для сравнения тех изменений, которые наблюдаются в структуре основного края поглощения переходных элементов, находящихся в различных соединениях, рассмотрим величину и направление смещений трех наиболее характерных точек основного K-края поглощения: b, f и A.

Положение середины кривой начального поглощения (точки b)

Величина начального поглощения в значительной степени зависит от типа межатомных сил связи: в ионных соединениях область начального поглощения может уменьшаться до полного ее исчезновения. К настоящему времени исследовано большое количество разнообразных соединений с участием переходных металлов, в K-спектрах которых обнаружена начальная область поглощения [1, 3, 5, 8]. При анализе этих данных оказалось, что положение середины кривой начального поглощения (точки b), независимо от ее высоты, остается почти неизменным для различных соединений по сравнению с положением этой точки для чистых металлов (см., например, рис. 2). Если для некоторых веществ и наблюдается смещение точки b, то оно не превышает 1÷1,5 eV. Неизменность положения точки b для большинства соединений можно проиллюстрировать на кривых K-спектров поглощения, приведенных в работах [3, 5, 8]. Следовательно, один из главных элементов структуры основного K-края поглощения переходных металлов группы железа, а именно, положение середины кривой начального поглощения в энергетической шкале либо совсем не изменяется при изменении характера межатомных сил связи и кристаллической структуры в различных соединениях, либо испытывает очень слабое смещение, хотя область начального поглощения (в шкале μ/ρ) варьирует очень сильно, вплоть до полного ее исчезновения (для $Gr_2(SO_4)_3$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$).

При анализе данного вопроса следует, однако, иметь в виду то обстоятельство, что сама начальная область поглощения имеет тонкую структуру, о чем свидетельствуют результаты работ [4, 5].

Середина кривой всего основного K-края поглощения (точка f)

Точка f в K-краях Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu расположена на таком участке кривой коэффициента поглощения (выше точки c), который обусловлен в основном переходами K-электронов в $4p$-полосу. В ионных или ионно-ковалентных соединениях положение K-краев переходных элементов принято характеризовать положением точки f, происхождение которой не связано, как отмечалось выше, с переходами K-электронов на первые незанятые состояния непосредственно после заполненной части валентной полосы. Сопоставляя энергетическое положение точки b (чистые металлы) с положением точки f (ионные соединения), находят разность между ними и эту разность, полученную для того или иного соединения по сравнению с чистым металлом, обычно принимают за величину «смещения» основного K-края поглощения. Это «смещение» направлено в сторону больших энергий и варьирует для большинства ионных соединений переходных металлов от 7 до 15 eV [7]. Столь большое «смещение», определяемое таким способом для K-краев переходных металлов в различных соединениях, привело к ошибочной во многих отношениях трактовке этого явления (имеется в виду объяснение, предложенное на основе учета так называемого эффекта внешнего экранирования [9]).

В тех случаях, когда на кривых основного края обнаруживается начальное поглощение [5, 8], величина которого для различных соединений может быть различной и, как правило, изменяется в сторону ее уменьшения, возникает вопрос: при какой величине начального поглощения положение основного K-края переходного элемента следует характеризовать точкой f, а не точкой b?

Результаты обработки экспериментальных данных, полученных в [2, 3, 5, 8], приведены в табл. 2. Величины (f — b) и (A — b) означают энергетическую разность (в электронвольтах) между точками основного края f и b и между A и b соответственно (положение точки b при переходе от металла к соединению в первом приближении можно считать неизменным); Δf — разность между положением середины основного K-края данного соединения и положением середины K-края чистого металла (аналогично и для ΔA). Из табл. 2 видно, что уже для чистых переходных металлов энергетическая разность (f — b) составляет 7÷10 eV. Именно такого порядка величины (от 7 до 10 eV) и вносятся ошибки при определении положения основного K-края переходных элементов в различных ионных соединениях, когда сравнивают положение для них точки f с положением точки b.

Для более правильного представления о том, в каком направлении и на какую величину смещается середина всего K-края поглощения, т. е. точка f, для различных соединений, необходимо сопоставлять ее с положением точки f на кривой K-края поглощения соответствующего чистого металла. Такие данные представлены в графе 4, табл. 2. Знак плюс перед Δf означает смещение в сторону больших энергий, минус — в сторону меньших энергий. Из табл. 2 видно, во-первых, что максимальная величина смещения точки f для всех рассмотренных соединений, за исключением $Gr_2(SO_4)_3$, не превышает 4 eV и значительно (в несколько раз) меньше величин, приведенных в графе 2; во-вторых, оказалось, что для одних ионных или ионно-ковалентных соединений переходных металлов середина основного K-края поглощения смещается в коротковолновую сторону по сравнению с положением ее для чистых металлов, для других же веществ того же типа она сдвигается в противоположную (длинноволновую) сторону. Причина последнего эффекта пока не ясна.

Как правило, для большинства соединений хрома, железа, кобальта и никеля точка f смещается в сторону больших энергий. Однако для рассматриваемых переходных металлов и их соединений середина основного K-края поглощения, т. е. точка f связана в основном с переходами $1s$-электронов на более высокие по энергии (по сравнению с незанятыми $3d$-и $4s$-уровнями) $4p$-состояния, вследствие чего смещение этой точки при переходе от металла к ионному соединению не может служить критерием для определения истинной величины смещения края. Коротковолновый сдвиг точки для полярных веществ обусловлен, очевидно, сильным сужением $4p$- и $4s$-полос и появлением между ними запрещенной зоны.

Таким образом, энергетический уровень, соответствующий середине кривой основного K-края (точке f) переходного элемента в сильно полярных соединениях, отделен от наивысшего занятого состояния ($3d$-уровня) серией полос: 1) незанятой частью $3d$-полосы; 2) полностью свободной $4s$-полосой и 3) запрещенной зоной, расположенной между $4s$- и $4p$-полосами (не исключена возможность возникновения запретной зоны также и между $3d$- и $4s$-полосами). Исходя из этих представлений, можно понять и качественно объяснить весьма большие величины «смещения» K-краев переходных элементов в ионных соединениях [7], когда отсчет точки f производится от середины кривой начального поглощения чистого металла. Однако физический смысл, вкладываемый в эти эффекты, не является тождественным тому, когда говорят об истинной величине смещения края поглощения (об изменении энергии первого незанятого состояния за валентной полосой по сравнению с энергией поверхности Ферми в металле).

Положение точки A

В графе 5 табл. 2 приведены данные, характеризующие положение максимума A для различных соединений по сравнению с его положением на кривых основного края соответствующих чистых металлов. Из сравнения данных табл. 2 видно, что никакой закономерной связи между смещением точек f и A не наблюдается. Основная закономерность, которую следует отметить, заключается в том, что почти для всех приведенных в табл. 2 веществ, за исключением соединений меди и трех соединений марганца, положение максимума A по сравнению с таковым для чистых металлов либо остается практически неизменным, либо смещается в длинноволновую сторону, что и подтверждает эффект сужения $4p$-полосы для большинства из рассмотренных веществ, для которых точка f смещается в сторону бóльших энергий.

Точки f и A в значительной степени обязаны своим происхождением переходам K-электронов в полосу одной симметрии, т. е. в $4p$-полосу. Для ионных кристаллов или окислов переходных металлов, согласно ранее существовавшей схеме отсчета, основной K-край поглощения (точка f) смещается на $8 \div 15$ eV в сторону бóльших энергий по сравнению с положением края чистых металлов ([7] и табл. 2). Если считать, что смещение такого порядка обусловлено, согласно эффекту внешнего экранирования [9], понижением $1s$-уровня (увеличением его терма), то, исходя из этого, естественно было бы ожидать примерно такого же по величине и по направлению смещения точки A, так как начальное и конечное состояния для них являются общими. В действительности же максимум A смещается для большинства веществ в сторону меньших энергий или же остается неизменным. Далее, понижение на $8 \div 15$ eV внутреннего $1s$-уровня ионов переходных элементов в различных соединениях должно вызвать (если бы оно действительно имело место) сильное смещение середины кривой начального поглощения (точки b) в сторону больших энергий. Однако, как показано выше, положение точки b при переходе от металлов к их различным соединениям остается почти неизменным. Более того, K_{β_5}-полоса (линия) для ряда окислов переходных металлов смещается в длинноволновую сторону [7]. Для объяснения этих экспериментальных данных на основе учета эффекта внешнего экранирования автор работы [9] предполагает, что в окислах переходных металлов происходит также и понижение энергетических уровней $3d$-полосы, которое должно не только скомпенсировать сильное понижение $1s$-уровня (порядка $8 \div 15$ eV), обусловленное уходом в связь $4s$-электронов, но и превзойти его на несколько электронвольт. В конечном итоге энергия занятой части $3d$-полосы, электронные переходы с которой на $1s$-уровень дают эмиссионную полосу K_{β_5}, должна, согласно [9], понижаться: в Ni_2O_3 на 11 eV, $Co_2O_3 \approx 12$ eV, $Fe_2O_3 \approx 14{,}6$ eV, $Cr_2O_3 \approx 15$ eV и в V_2O_5 на 20 eV [7], что является маловероятным. В принципе нет необходимости отрицать возможность проявления в рентгеновских спектрах эффекта внешнего экранирования; однако порядок величины этого эффекта, предлагаемый в [9], является крайне сомнительным и противоречит рассмотренным выше экспериментальным фактам.

Цитированная литература

1. Немнонов С. А., Колобова К. М., Физика металлов и металловедение, 6, 183 (1958).
2. Beeman W. W., Friedman H., Phys. Rev., **56**, 392 (1939).
3. Koster D., Kistra S., Physica, **14**, 175 (1948).
4. Nilsson A., Arkiv. Fys., **6**, 513 (1953).
5. Немнонов С. А. Меньшиков А. З., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 578 (1959).
6. Немнонов С. А., Колобова К. М., Физика металлов и металловедение, 6, 183 (1958).
7. Landolt-Bőrnstein, Atom- und Molekularphysik, **1**, Teil. 4.— 6 Auflage, 1955.
8. Hanson H., Knight J., Phys. Rev., **102**, 632 (1956).
9. Каральник С. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 445 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. А. НЕМНОНОВ и М. Ф. СОРОКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОГО *K*-КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ НИКЕЛЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ — АЛЮМИНИЙ

Настоящая работа является частью целой серии исследований, программа которых включает рентгеноспектральное изучение соединений металлов первого переходного периода с алюминием, кремнием и некоторыми другими элементами и имеет целью вскрыть особенности электронного взаимодействия в них в зависимости от степени дефектности 3*d*-оболочки переходного элемента и валентности второго компонента.

Выбранные для данного исследования интерметаллические соединения никеля с алюминием интересны следующим.

Судя по диаграмме состояний, для них характерно чрезвычайно сильное взаимодействие между атомами разнородных элементов. Температура плавления соединения NiAl (1638° C) почти на 200° выше температуры плавления наиболее тугоплавкого из сплавляемых компонентов. По данным Николаевой и Уманского [1], характеристическая температура этого соединения, 490° *K*, значительно превышает характеристические температуры алюминия (390°) и никеля (385°). Вплоть до температуры плавления эта фаза обладает упорядоченной структурой (типа CsCl). Соединение Ni_3Al, образующееся из жидкого состояния в результате перитектической реакции, также упорядочено даже при высоких температурах.

Такое сильное взаимодействие непременно должно быть связано со значительными изменениями внешних электронных полос обоих металлов. Характер взаимодействия, по-видимому, весьма сложен. Агеев и Гусева [2] рентгеновским методом с применением гармонического анализа изучали пространственное распределение электронной плотности в соединении NiAl. Они обнаружили, что в направлении от атома никеля к атому алюминия электронная плотность значительно повышена по сравнению с межатомным фоном и равна на половине расстояния Ni — Al 0,9 $Å^{-3}$. В направлении Ni — Ni она составляет всего лишь 0,4 $Å^{-3}$, а в направлении Al — Al — 0,2 $Å^{-3}$. Мостики повышенной электронной плотности указывают на усиленное взаимодействие, отличное по характеру от чисто металлического.

Фукс и Вушер [3], изучая магнитные свойства предельных (по концентрации) интерметаллических соединений металлов первого переходного периода с алюминием, нашли, что фаза $NiAl_3$ обладает слабым и мало зависящим от температуры парамагнетизмом, причем парамагнитная восприимчивость $NiAl_3$ даже меньше восприимчивости чистого алюминия при той же температуре. Авторы объясняют это тем, что 3*d*-уровни никеля заполняются, а в алюминии, благодаря потере части свободных электронов, происходит уменьшение (и без того весьма слабого) парамагнетизма. Эти результаты находятся в согласии с представлениями Рейнора [4] о том, что металлы первого длинного периода в соединениях с алюминием при значительном количестве последнего) обнаруживают отрицательную валентность, достаточную для полной (или почти полной) застройки 3*d*-уровней. Трудно говорить о правомочности этих представлений в общем случае, но в случае никеля, где недостает всего 0,6 электрона на атом, это кажется весьма правдоподобным. Здесь уместно вспомнить, что когда до полной застройки уровня не хватает лишь небольшого числа электронов, тенденция к полной его застройке резко увеличивается. Примером тому служит не только ярко выраженная отрицательная валентность галогенов, но и застройка $3d$-уровней десятью электронами в атоме меди за счет втягивания одного из $4s$-электронов. Если $3d$-уровни никеля в $NiAl_3$ действительно достраиваются, то в этом соединении должна иметь место полярная составляющая сил связи за счет разной зарядности атомных полиэдров, связанных с атомами никеля и алюминия. О возможности полярной составляющей сил связи в Ni-Al-сплавах свидетельствует чрезвычайная устойчивость сверхструктуры в Ni_3Al и NiAl, а также бо́льшая электроотрицательность никеля в сравнении с алюминием ($1{,}8 \div 1{,}9$ против 1,5) [5].

Таким образом, имеется ряд указаний на присутствие в Ni-Al-сплавах на фоне преобладающих металлических связей некоторой доли ковалентно-полярных связей, и полное рентгеноспектральное исследование электронной структуры этих сплавов было бы весьма желательно. Пока нами проведено исследование лишь K-краев поглощения никеля в этих сплавах.

Для исследования были взяты чистый никель и интерметаллические соединения Ni_3Al, NiAl и $NiAl_3$. Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что Ni_3Al и NiAl свободны от посторонних фаз, а $NiAl_3$ содержит некоторое количество чистого алюминия, что, однако, не является помехой при съемке K-края поглощения никеля.

K-края поглощения никеля регистрировались фотографически в первом порядке отражения на вакуумном тубус-спектрографе с фокусировкой по методу Иоганна. Анализатором служил изогнутый кристалл кварца с отражающей плоскостью $(13\bar{4}0)$ ($d_{\mathrm{I}} = 1173{,}98$ XE) и радиусом кривизны 915 мм. Линейная дисперсия в области K-края поглощения никеля в этих условиях составляла 3,0 XE мм^{-1}; разрешающая сила спектрографа (определенная по K_α-дублету цинка) была около 6500. Значения фотоплотностей, полученные в результате микрофотометрирования спектрограмм, при помощи сенситометрической кривой переводились в величины, пропорциональные массовому коэффициенту поглощения μ/ρ.

На рис. 1 приведены основные K-края поглощения никеля в чистом металле и во всех исследованных соединениях. Результаты наглядно показывают перестройку структуры края с увеличением содержания алюминия. Точки, особо отмеченные на рис. 1, имеют следующее значение: *а* — начало подъема коэффициента поглощения; *в* — середина начальной области поглощения (точка перемены знака кривизны кривой поглощения); *М* — середина высоты всего скачка поглощения; *А* — первый максимум поглощения в K-крае чистого никеля; *А'* — первый максимум поглощения в видоизменившемся крае в случае NiAl и $NiAl_3$.

Структура начальной области K-края поглощения определяется в основном волновыми функциями $3d$- и $4s$-состояний поглощающего атома. Однако весьма важную роль играют здесь и атомы ближайшего окружения: симметрия их внешних волновых функций и степень перекрытия последних с волновыми функциями $3d$- и $4d$-состояний в значительной мере предопределяют вероятность переходов, соответствующих начальному поглощению.

Поэтому будем рассматривать одновременно изменения, происходящие в основном крае, и изменения в ближайшем окружении атома никеля. Сведения о кристаллографической структуре исследованных соединений и ближайшем окружении атома никеля в них представлены ниже.

В соединении Ni_3Al никелевый атом, как и в чистом металле, имеет 12 ближайших соседей, но четыре атома никеля заменены атомами алюминия, а оставшиеся восемь атомов никеля несколько больше, чем в чистом никеле, удалены от центрального атома (расстояние $d^{(8)}_{Ni...Ni} = d^{(4)}_{Ni...Al} = 2{,}52$ Å против 2,48 Å в чистом никеле).

Если считать, что начальная область поглощения обязана переходам в $3d$-$4s$-состояния и имеет значительную интенсивность лишь благодаря перекрытию их $4p$-состояниями, то уменьшение высоты начальной области поглощения в Ni_3Al можно объяснить уменьшением такого перекрытия вследствие увеличения радиуса первой координационной сферы. Той же причиной можно объяснить некоторое снижение непосредственно следующего за начальной областью участка поглощения, приводящее к эффективному сдвигу точки *M* в сторону больших энергий. Вследствие того, что атомы никеля еще преобладают в ближайшем окружении, структура основного края в общем весьма сходна с таковой для *K*-края чистого никеля, хотя в области *ABA′* уже намечается перестройка структуры, в которой можно уловить новые элементы, характерные для края никеля в NiAl и $NiAl_3$ (область *A′*).

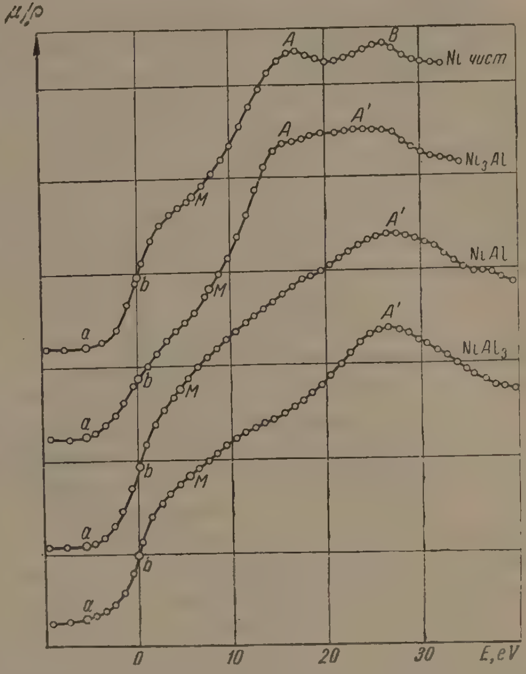


Рис. 1. *K*-края поглощения никеля в исследованных сплавах

K-край поглощения никеля в NiAl по тонкой структуре сильно отличается от края чистого никеля. Хотя точка *b* сохраняется на прежнем месте (в пределах ошибок 0,2÷0,3 eV), от максимума *A* остается лишь едва заметный перегиб, а на расстоянии 10 eV в коротковолновую сторону от него появляется новый максимум *A′*. (Весьма сходная перестройка структуры главного края поглощения переходного элемента наблюдается в железо-алюминиевых [6], железо-кремниевых [7] и хром-кремниевых [8] сплавах. Природа максимума *A* в настоящее время уточняется.) Интерметаллическое соединение NiAl имеет структуру типа CsCl, так что ближайшее окружение атома никеля составляют восемь атомов алюминия, расположенных на расстоянии 2,44 Å от него. Вторую координационную сферу составляют шесть атомов никеля, удаленных от центрального атома на 2,82 Å. Таким образом, ближайшее окружение создается только одними алюминиевыми атомами (атомы никеля удалены на значительное

Фаза	Тип симметрии	Расстояние до атомов, составляющих ближайшее окружение атома никеля, Å
Ni	Г. ц. к.	$d^{(12)}_{Ni...Ni} = 2{,}48$
Ni_3Al	Г. ц. к. (Cu_3Au)	$d^{(8)}_{Ni...Ni} = d^{(4)}_{Ni...Al} = 2{,}52$
NiAl	О. ц. к. (CsCl)	$d^{(8)}_{Ni...Al} = 2{,}44$; $d^{(6)}_{Ni...Ni} = 2{,}82$
$NiAl_3$	Ромбический	$\bar{d}^{(8)}_{Ni...Al} = 2{,}46$; $d^{(1)}_{Ni...Al} = 2{,}72$

расстояние), и $3p$-волновые функции алюминия играют теперь, по-видимому, ту же роль, что $4p$-функции никеля: перекрываясь с $3d$- $4s$-функциями никеля, они обеспечивают довольно значительное поглощение в начальной области и непосредственно следующем за ней участке; последнее приводит к эффективному сдвигу точки M на 1,3 eV в длинноволновую сторону.

Кристаллографическая структура соединения $NiAl_3$ имеет низкую симметрию (ромбическую) и чрезвычайно сложна. Но ближайшее окружение атома никеля здесь лишь немногим отличается от ближайшего окружения в NiAl, благодаря чему и структура основного края поглощения для обоих соединений имеет большое сходство. Никелевый атом окружен восемью атомами алюминия, удаленными от него в среднем на 2,46 Å (два атома удалены на 2,42 Å, три — на 2,44 Å, один — на 2,46 Å, два — на 2,52 Å), девятый атом алюминия находится на расстоянии 2,72 Å от атома никеля. В K-крае поглощения никеля в $NiAl_3$ новая структура, сформировавшаяся уже в NiAl, становится еще более отчетливой и резкой. Максимум A′ обостряется, сохраняя свое положение в шкале энергий.

Из совместного рассмотрения всех исследованных краев поглощения можно сделать следующие выводы.

1. При увеличении содержания алюминия в бинарных сплавах основной K-край поглощения никеля претерпевает существенную перестройку. Эта перестройка касается, в основном, области главных максимумов. Здесь проявляется постепенный переход от характерного для чистого никеля межатомного взаимодействия, с присущим ему электронным распределением в полосе проводимости, к новому взаимодействию с другой симметрией полосы проводимости, с другим распределением электронной плотности в ней и вероятностей переходов из $1s$-состояний.

Сравнение результатов, полученных для K-краев поглощения никеля в Ni-Al-сплавах, с результатами исследования K-краев поглощения переходного металла в системах Fe — Al [6], Fe — Si [7] и Cr — Si [8] показывает, что во всех случаях с увеличением содержания второго компонента происходит весьма сходная перестройка структуры края, что свидетельствует о какой-то общности взаимодействия атомов переходного металла с атомами алюминия или кремния в этих системах.

Следует отметить, что в Ni-Al-сплавах новый сильно удаленный в коротковолновую сторону максимум A' появляется уже при $50\%_{\text{ат}}$ алюминия, тогда как в Fe-Al-сплавах подобный максимум обнаруживается при значительно большем содержании алюминия [6]. Здесь, безусловно, сказывается меньшая степень дефектности $3d$-оболочки никеля в сравнении с железом.

Обращает на себя внимание следующий интересный факт. Хотя интерметаллические соединения NiAl и FeAl относятся к одному и тому же кристаллографическому типу (CsCl) и к одной и той же группе электронных соединений (β-латунь) [9], структура основного K-края поглощения железа и никеля в этих соединениях, отображающая структуру энергетического спектра свободных состояний, совершенно различна. Природа этого явления в настоящее время изучается.

2. Что касается начальной области поглощения, то она изменяется мало, а точка b (в пределах ошибок эксперимента) остается на прежнем месте (фиг. 1).

Еще в работе [10] обращалось внимание на тот факт, что начальная область поглощения, сохраняя свое энергетическое положение, меняет лишь высоту вследствие изменения вероятности соответствующих электронных переходов. Настоящее исследование — еще одно подтверждение этого факта. В исследованных соединениях начальная область поглощения немного понижается лишь в Ni_3Al, где радиус первой координационной сферы несколько увеличен. Когда же атомы алюминия (в NiAl и $NiAl_3$) располагаются достаточно близко к атомам никеля, чтобы обеспечить большее перекрытие $3d$-$4s$-волновых функций никеля с $3p$-функциями алюминия, интенсивность начального поглощения снова повышается, достигая примерно того же значения, что в металлическом никеле. Это наглядно показывает рис. 2, где в качестве примера приведены наложенные друг на друга K-края поглощения никеля в $NiAl_3$ и чистом металле.

Заметим, что результаты измерения магнитных моментов атомов никеля в Ni-Al-сплавах [11] с определенностью говорят о том, что добавление к никелю $20\%_{ат}$ алюминия уже приводит к значительному заполнению $3d$-полосы. Следует полагать, что в NiAl и $NiAl_3$, тем более, не должно быть $3d$-вакансий. Это подтверждается результатами работы [3].

То обстоятельство, что начальная область поглощения в этих сплавах, по сравнению с чистым никелем, заметным образом не меняется, заставляет думать, что либо вообще в случае никеля, несмотря на достаточно большую плотность состояний в $3d$-полосе, $1s$-$3d$-переходы не дают сколько-нибудь существенного вклада в начальную область поглощения *, либо тем, что перекрытие $3d$-$4s$-функций никеля с $3p$-функциями алюминия в NiAl и $NiAl_3$ приводит к большему увеличению вероятности перехода, чем перекрытие с $4p$-функциями в чистом никеле. Первое предположение кажется более обоснованным.

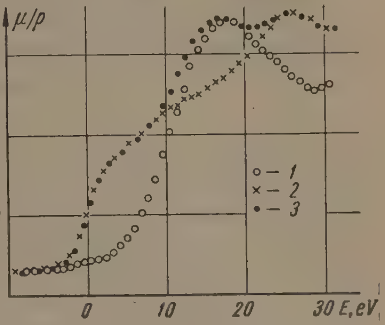


Рис. 2. Наложение K-краев поглощения никеля в NiO (*1*), $NiAl_3$ (*2*) и чистом металле (3)

3. Сохранение достаточно большой вероятности переходов в начальрой области поглощения в Ni-Al-сплавах свидетельствует об активной роли $3p$-волновых функций алюминия. В этом смысле интересно сравнение межатомных расстояний и K-краев поглощения Ni в NiAl и NiO. В окисле, так же как в NiAl, ионы никеля сильно раздвинуты ионами второго компонента. Но, несмотря на то, что число незанятых $3d$-состояний возрастает за счет ухода части электронов, а ионы кислорода находятся ближе к атомам никеля, чем атомы алюминия в NiAl ($d_{Ni...O} = 2{,}09$ Å против $d_{Ni...Al} = 2{,}44$ Å в NiAl), в спектре никеля в NiO от начальной области поглощения остается лишь едва заметный горбик (см. рис. 2). Дело здесь, по-видимому, в том, что в двухвалентных ионах кислорода O^{-2} не имеется свободных p-состояний, энергетически близких к $3d$- и $4s$-уровням, а занятые электронами состояния кислородного иона образуют более или менее компактную конфигурацию благородного газа с малой радиальной протяженностью волновых функций. В никель-алюминиевых сплавах, напротив, волновые функции внешних (занятых и незанятых) состояний, по всей вероятности, сильно перекрываются и гибридизируются, в результате чего начальное поглощение возрастает, хотя число свободных состояний в $3d$-полосе должно значительно уменьшиться в связи с ее заполнением.

Сравнение K-краев поглощения никеля в Ni-Al-сплавах с K-краями поглощения железа в Fe-Al-сплавах, где по многим рентгеноспектральным характеристикам было установлено наличие в силах связи полярной составляющей, наряду с преобладающим взаимодействием металлического типа, позволяет говорить о присутствии подобных же связей в никель-алюминиевых сплавах. Справедливость такого представления подтверждается также магнитными измерениями [3] и наличием в никель-алюминиевых сплавах весьма устойчивой сверхструктуры. Судя по этим свойствам, полярная составляющая сил связи в никель-алюминиевых интерметаллических соединениях должна быть больше, чем в железо-алюминиевых.

---

* Изохромата характеристического спектра никеля обнаруживает лишь незначительный по интенсивности пик h-структуры, расположенный на круто восходящем участке линии возбуждения [12].

Последующие исследования эмиссионных спектров никеля и алюминия, а также изучение соответствующих эмиссионных и абсорбционных характеристик в сплавах других переходных металлов с алюминием создадут базу для более определенных суждений.

Институт физики металлов
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Николаева С. М., Уманский Я. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 631 (1956).
2. Агеев Н. В., Гусева Л. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 3, 225 (1949).
3. Foëx G., Wucher J., C. R., 238, 1281 (1954).
4. Raynor G. V., Progr. Metal. Phys., 1, 1 (1949).
5. Паулинг Л., Природа химической связи, стр. 71.— Госхимиздат, М.— Л., 1947.
6. Немнонов С. А., Колобова К. М., Физ. металлов и металловедение, 6, 183 (1958).
7. Немнонов С. А., Колобова К. М., Физ. металлов и металловедение (в печати).
8. Немнонов С. А., Меньшиков А. З., Физ. металлов и металловедение, 9, 385 (1960).
9. Уманский Я. С. и др., Физическое металловедение.— Металлургиздат, 1955; Юм — Розери В., Рейнор Г. В., Структура металлов и сплавов.— Металлургиздат, 1959.
10. Немнонов С. А., Меньшиков А. З., Изв. АН СССР. Сер. физ., 5, 578 (1959).
11. Бозорт Р. М., Ферромагнетизм.— ИЛ, М., 1956.
12. Nilsson A., Arkiv fys., 6, 513 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. И. КОРСУНСКИЙ и Я. Е. ГЕНКИН

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ L-СПЕКТРЫ НИОБИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ NbB_2, NbC, NbN И В ЧИСТОМ НИОБИИ*

Флуоресцентные спектры L-серии ниобия — чистого и в нитриде, карбиде и дибориде — были получены на светосильном рентгеновском спектрографе с фокусировкой по методу Иоганна при помощи изогнутого кристалла кварца ($d_\infty = 4246{,}02$ X) по радиусу 1000 *мм*. В спектрограф была вмонтирована специально сконструированная флуоресцентная рентгеновская трубка со сменными анодами. Для получения большей интенсивности характеристического излучения вещества зеркала первичного анода катодный пучок посылался под малым углом скольжения ~28°.

Вакуум в спектрографе поддерживался во время работы трубки насосами ММ-1000 и ММ-40 и составлял 10^{-5} *мм* рт. ст. Первичный и вторичный аноды охлаждались проточной водой. Температура вторичного анода не превышала 25°. Зеркало первичного анода изготовлено из серебра.

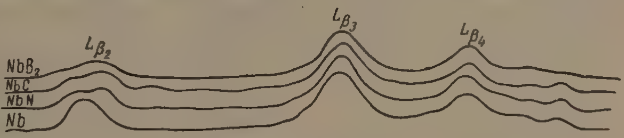


Рис. 1

Флуоресцентные L-спектры ниобия возбуждались характеристическим излучением L-серии серебра. Были получены L_{α_1}-, L_{α_2}-, L_{β_1}-, L_{γ_1}-, L_{β_2}-, L_{β_3}-, L_{β_4}-линии L-серии ниобия, а также группы сателлитов линий L_{α_1} и L_{β_1} у исследуемых веществ. Спектрограммы фотометрировались на регистрирующем микрофотометре МФ-4.

Сопоставление полученных спектрограмм показывает, что при переходе ниобия в соединения наблюдаются изменения в различных частях спектра. Изменяется форма и интенсивность отдельных линий спектра и сателлитов.

На рис. 1 сопоставлены микрофотограммы участков спектра L_{β_2} указанных соединений и металлического ниобия в области линий Nb-L_{β_2} — SK_α. Времена экспозиций были подобраны такими, что линии L_{β_4} получались одинаковой интенсивности (для ниобия 14 час, для карбида и нитрида по 16 час и для диборида — 17 час).

Отчетливо видны резкие изменения формы и интенсивности полосы L_{β_2}. У чистого ниобия она имеет форму нормальной спектральной линии, с индексом асимметрии 1,4. У карбида и нитрида ниобия эта полоса имеет форму широкой двугорбой линии. У диборида ниобия эта полоса резко асимметрична, с очень пологим спадом с коротковолновой стороны.

Для уточнения характера изменений, происшедших с полосой, было произведено совмещение спектров чистого ниобия со спектрами ниобия в соединениях. Поскольку интенсивности изменяются, существенным является выбор той линии («опорной»), контур которой должен быть полностью совмещен при наложении спектров.

---

* Доклад на VI Научно-техническом совещании по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов в Ленинграде 24 июня 1958 г.

При переходе от ниобия к его соединениям происходит изменение состояний наружных электронов. Вследствие этого произойдет некоторое изменение относительной интенсивности линий, представляющих переходы, конкурирующие с переходами ($L_{II} — N_{IV}$, $L_{III} — N_V$). По этой причине не следует выбирать в качестве опорных линий линии L_{α_1}, L_{α_2}, L_{β_1} и др.

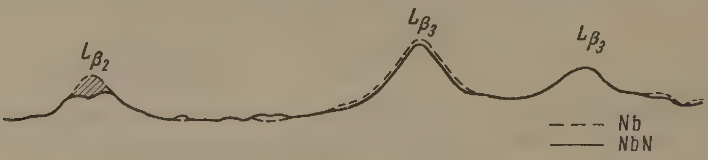


Рис. 2

Из неконкурирующих переходов $L_I — M_{II}$, $L_I — M_{III}$ (линии L_{β_4} и L_{β_3} соответственно) линия L_{β_4} представляет переход между наиболее глубокими уровнями, вследствие чего изменения в наружной оболочке менее всего должны на ней сказываться. Поэтому совмещение спектров ниобия производилось по линии L_{β_4}.

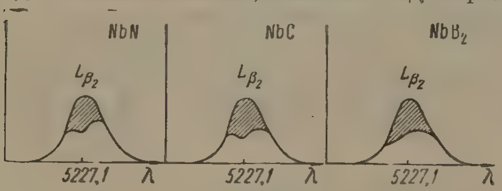


Рис. 3

На рис. 2 представлен совмещенный участок спектра ниобия и его нитрида в районе линии Nb-L_{β_2} — S-K_α. Как видно, линии L_{β_1} ниобия и NbN совпадают по всему контуру, а линия L_{β_3} сохраняет свою форму и практически не изменяется по интенсивности.

Изменения, происходящие с полосой L_{β_2}, имеют другой характер. Полоса L_{β_2} ниобия в спектре NbN полностью вписывается в нижнюю часть контура той же полосы чистого ниобия. Изменение полосы L_{β_2} носит такой характер, как если бы при образовании нитрида часть ее исчезла (заштрихована на чертеже). Следует отметить, что наибольшее изменение претерпевает средняя часть полосы L_{β_2}.

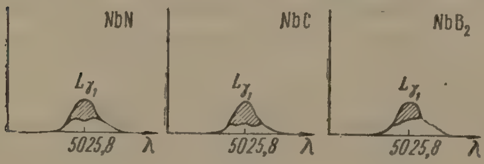


Рис. 4

Аналогичные совмещения произведены для спектров Nb — NbC и Nb — NbB$_2$. Совмещенные участки полос L_{β_2} показаны на рис. 3. Как видно, у всех рассматриваемых соединений полосы L_{β_2} вписываются в нижнюю часть контура эмиссионной полосы чистого ниобия.

Таким образом, изменение полосы L_{β_2} ниобия у нитрида, карбида и диборида ниобия носит характер исчезновения ее части. У карбида и нитрида исчезает преимущественно центральная часть, а у диборида исчезает часть полосы, несколько сдвинутая в сторону коротких волн.

Поскольку эмиссионная полоса L_{β_2} является сложной, отражающей плотность различных (s, p, $d_{3/2}$ и $d_{5/2}$) состояний, то такие изменения свидетельствуют об изменении плотности d-состояний в различных соединениях.

Полоса L_{γ_1} также претерпевает резкие изменения. На рис. 4 представлены совмещенные полосы L_{γ_1} ниобия в соединениях и в чистом ниобии (как и в случае полос L_{β_2}, совмещение производилось при одинаковой интенсивности линии L_{β_4}). Здесь также наблюдается исчезновение части полосы.

В табл. 1 приведены числа, характеризующие изменения полос L_{β_2} и L_{γ_1} у NbB_2, NbC и NbN (при равных интенсивностях линии L_{β_4}). В табл. 2 приведены измеренные интегральные интенсивности линий *L*-серии ниобия в дибориде, нитриде и карбиде ниобия. Из табл. 2 видно, что отношение интегральных интенсивностей I_{β_1}/I_{α_1} различно для разных соединений, что свидетельствует о перераспределении состояний в 4*d*-полосе.

Таблица 1

Линия	Ниобий	Нитрид ниобия	Карбид ниобия	Диборид ниобия
L_{β_2}	100	71,5	72,9	68,5
L_{γ_1}	37	26,3	27	27,6

О сателлитах

В спектрах всех исследованных веществ линия L_{α_1} сопровождается многочисленными сателлитами, представляющими излучение двукратно ионизованных атомов. Распределение интенисвности среди сателлитов L_{α_1} у ниобия и его соединений различное. В то время как интенсивность всех сателлитов меняется незначительно, интенсивность самого длинноволнового сателлита L_{α_3}, представляющего, по-видимому, переход $L_{III}-M_V$ в отсутствие одного из *d*-электронов *N*-оболочки, претерпевает заметное изменение. Относительная интенсивность этого сателлита у всех указанных соединений ниобия меньше, чем у чистого ниобия. Особенно сильное уменьшение интенсивности этого сателлита наблюдается в спектре NbB_2.

Таблица 2

Линия	Ниобий	Нитрид ниобия	Карбид ниобия	Диборид ниобия	Линия	Ниобий	Нитрид ниобия	Карбид ниобия	Диборид ниобия
L_{α_1}	100	100	100	100	L_{β_2}	5,3	4,0	4,0	3,5
L_{α_2}	11	11	11	11	L_{γ_1}	2,0	1,47	1,48	1,40
L_{β_1}	60,0	60,5	61,0	62,0	n_{IV}	0,56	0,39	0,39	0,36
L_{β_3}	9,9	9,5	9,9	10,2	n_V	1,27	0,91	0,90	0,77
					$n_{IV}+n_V$	1,83	1,30	1,29	1,13

Уменьшение относительной интенсивности сателлита L_{α_3} при переходе к соединениям подтверждает сделанное ранее заключение об уменьшении плотности *d*-состояний при вступлении ниобия в соединения NbB_2, NbC и NbN.

Обсуждение результатов

Как указывалось выше, интенсивность полос L_{β_2} и L_{γ_1} при образовании нитрида, карбида и диборида ниобия заметно уменьшается. Такое изменение интенсивности, возможно, частично обусловлено самопоглощением. Однако сдвига уровней не наблюдается; поэтому увеличение самопоглощения по сравнению с чистым ниобием может возникнуть лишь в результате уменьшения степени заполнения 4*d*-состояний. Значительное уменьшение относительных интенсивностей полос L_{β_2} и L_{γ_1}, таким образом, однозначно свидетельствует об уменьшении плотности *d*-состояний в обобщенной полосе всех рассмотренных соединений.

Следовательно, предположение о переходе части валентных электронов неметаллических атомов в d-полосу металлического атома в кристалле при образовании фаз внедрения переходных элементов для случая карбида, нитрида и диборида с точным стехиометрическим соотношением [1—5] не подтверждается.

Представляют также интерес данные табл. 2. То обстоятельство, что при переходе от чистого ниобия к карбиду, нитриду и дибориду происходит увеличение интенсивности I_{β_1}/I_{α_1}, свидетельствует о том, что в этих соединениях соответственно увеличивается отношение $n_{\text{V}}/n_{\text{IV}}$ [6].

Настоящее исследование проведено на образцах карбида, нитрида и диборида ниобия, любезно предоставленных нам И. Н. Францевичем и Г. В. Самсоновым, которым авторы выражают свою признательность.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Цитированная литература

1. Wigner E., Hungtington B. H., J. Chem. Phys., **3**, 764 (1935).
2. Ubbelohde A. R., Proc. Roy. Soc., A, **159**, 295 (1937).
3. Уманский Я. С., Карбиды твердых сплавов, стр. 60.— Металлургиздат, М. 1947.
4. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М Е., Физические основы металловедения, стр. 186.— Металлургиздат, М., 1949.
5. Уманский Я. С., Металловедение и термическая обработка, стр. 3, XX Сб. трудов Моск. ин-та стали.— Металлургиздат, 1940.
6. Корсунский М. И., Генкин Я. Е., см. настоящий номер журнала, стр. 465.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. И. КОРСУНСКИЙ и Я. Е. ГЕНКИН

О СООТНОШЕНИИ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ L_{β_2}, $L_{\beta_{15}}$ и L_{γ_1} В L-СЕРИИ ВЕЩЕСТВ С НЕЗАСТРОЕННОЙ N-ОБОЛОЧКОЙ*

Удаление электронов с уровней L_{II} и L_{III} приводит к возникновению ряда линий L-серии.

Пусть $N_{L_{\mathrm{III}}}$ и $N_{L_{\mathrm{II}}}$ означают количество образуемых в секунду атомов с ионизированными уровнями L_{III} и L_{II}, соответственно в некотором постоянном поле возбуждения. Рассмотрим переходы: $L_{\mathrm{III}} - M_{\mathrm{V}}$ (линия $L_{\alpha_{\mathrm{I}}}$), $L_{\mathrm{III}} - M_{\mathrm{IV}}$ (линия L_{α_2}); $L_{\mathrm{II}} - M_{\mathrm{IV}}$ (линия $L_{\beta_{\mathrm{I}}}$), $L_{\mathrm{III}} - N_{\mathrm{V}}$ (линия L_{β_2}), $L_{\mathrm{III}} - N_{\mathrm{IV}}$ (линия $L_{\beta_{15}}$) и $L_{\mathrm{II}} - N_{\mathrm{IV}}$ (линия $L_{\gamma_{\mathrm{I}}}$). Обозначим количество эмиссионных переходов в секунду, в результате которых возникают указанные линии L-серии, через $N_{\alpha_{\mathrm{I}}}$, N_{α_2}, $N_{\beta_{\mathrm{I}}}$, N_{β_2}, $N_{\beta_{15}}$ и $N_{\gamma_{\mathrm{I}}}$, соответственно. Будем далее обозначать строчной буквой число электронов. Одноименной заглавной буквой будем обозначать оболочку, которой принадлежат указанные электроны. Индексы у букв пусть обозначают номера подуровней оболочек.

Напишем следующие соотношения:

$$N_{\alpha_{\mathrm{I}}} = N_{L_{\mathrm{III}}} \frac{m_{\mathrm{V}} \cdot \eta_{L_{\mathrm{III}}M_{\mathrm{V}}}}{\Sigma L_{\mathrm{III}}}\,; \quad N_{\beta_2} = N_{L_{\mathrm{III}}} \frac{n_{\mathrm{V}} \cdot \eta_{L_{\mathrm{III}}N_{\mathrm{V}}}}{\Sigma L_{\mathrm{III}}}\,;$$

$$N_{\alpha_2} = N_{L_{\mathrm{III}}} \frac{m_{\mathrm{IV}} \cdot \eta_{L_{\mathrm{III}}M_{\mathrm{IV}}}}{\Sigma L_{\mathrm{III}}}\,; \quad N_{\beta_{15}} = N_{L_{\mathrm{III}}} \frac{n_{\mathrm{IV}} \cdot \eta_{L_{\mathrm{III}}N_{\mathrm{IV}}}}{\Sigma L_{\mathrm{III}}}\,; \tag{1}$$

$$N_{\beta_{\mathrm{I}}} = N_{L_{\mathrm{II}}} \frac{m_{\mathrm{IV}} \cdot \eta_{L_{\mathrm{II}}M_{\mathrm{IV}}}}{\Sigma L_{\mathrm{II}}}\,; \quad N_{\gamma_{\mathrm{I}}} = N_{L_{\mathrm{II}}} \frac{n_{\mathrm{IV}} \cdot \eta_{L_{\mathrm{II}}N_{\mathrm{IV}}}}{\Sigma L_{\mathrm{II}}}\,,$$

где η_{fi} — вероятность перехода $f \rightarrow i$, а

$$\Sigma L_{\mathrm{III}} = \sum_{j,\,K} k_j \eta_{L_{\mathrm{III}}K_j} \; (j = \mathrm{I},\ \mathrm{II},\ \mathrm{III},\ \mathrm{IV},\ \mathrm{V},\ \ldots);$$

$$\Sigma L_{\mathrm{II}} = \sum_{j,\,K} k_j \eta_{L_{\mathrm{II}}K_j} \; (K = L,\ M,\ N,\ O,\ \ldots). \tag{2}$$

Из соотношения (1) следует:

$$\frac{N_{\beta_2}}{N_{\alpha_1}} = \frac{n_{\mathrm{V}}}{m_{\mathrm{V}}} \cdot \frac{\eta_{L_{\mathrm{III}}N_{\mathrm{V}}}}{\eta_{L_{\mathrm{III}}M_{\mathrm{V}}}}\,;$$

$$\frac{N_{\beta_{15}}}{N_{\alpha_2}} = \frac{n_{\mathrm{IV}}}{m_{\mathrm{IV}}} \cdot \frac{\eta_{L_{\mathrm{III}}N_{\mathrm{IV}}}}{\eta_{L_{\mathrm{III}}M_{\mathrm{IV}}}}\,; \tag{3}$$

$$\frac{N_{\gamma_{\mathrm{I}}}}{N_{\beta_{\mathrm{I}}}} = \frac{n_{\mathrm{IV}}}{m_{\mathrm{IV}}} \frac{\eta_{L_{\mathrm{II}}N_{\mathrm{IV}}}}{\eta_{L_{\mathrm{II}}M_{\mathrm{IV}}}}\,.$$

---

* Доклад на VI Научно-техническом совещании по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов в Ленинграде 24 июня 1958 г.

Рассматриваемые линии образуют два триплета. Относительная интенсивность линий таких триплетов удовлетворяет правилу Бургера и Доргело, если уровни заполнены и величина расщепления уровней невелика. Полагая, что для элементов с заполненными N- и M-оболочками распределение интенсивностей среди линий мультиплета будет одинаковым, мы можем написать соотношение

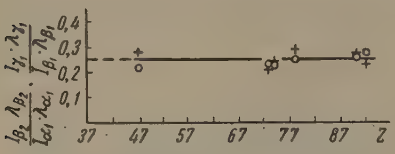


Рис. 1

$$\frac{\eta_{L_{III}N_V}}{\eta_{L_{III}M_V}} = \frac{\eta_{L_{III}N_{IV}}}{\eta_{L_{III}M_{IV}}} = \frac{\eta_{L_{II}N_{IV}}}{\eta_{L_{II}M_{IV}}}. \tag{4}$$

Одна часть этого соотношения может быть проверена на основе имеющихся в литературе экспериментальных данных об интенсивностях линий L_{α_1}, L_{α_2}, L_{β_2}, L_{β_I} и L_{γ_I} у элементов с застроенной N-оболочкой. Так как интенсивность соответственной линии I_j равна произведению величины кванта на число переходов $h\nu_j N_j$, то

$$\frac{\eta_{L_{III}N_V}}{\eta_{L_{III}M_V}} = \frac{N_{\beta_2}}{N_{\alpha_1}} = \frac{I_{\beta_2}\cdot\lambda_{\beta_2}}{I_{\alpha_I}\cdot\lambda_{\alpha_1}};$$

$$\frac{\eta_{L_{II}N_{IV}}}{\eta_{L_{II}M_{IV}}} = \frac{N_{\gamma_I}}{N_{\beta_1}} = \frac{I_{\gamma_I}\cdot\lambda_{\gamma_I}}{I_{\beta_I}\cdot\lambda_{\beta_I}}. \tag{5}$$

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по $\frac{I_{\beta_2}\cdot\lambda_{\beta_2}}{I_{\alpha_1}\cdot\lambda_{\alpha_1}}$ (кружки) и $\frac{I_{\gamma_1}\cdot\lambda_{\gamma_1}}{I_{\beta_1}\cdot\lambda_{\beta_1}}$ (крестики). В пределах разброса, не превышающего обычную для измерения интенсивности линий точность, крестики и кружки укладываются на одну горизонтальную прямую, что и подтверждает равенства (4).

Из соотношений (3) и (4) следует, что для элементов с заполненной M-оболочкой, но с незастроенной N-оболочкой:

$$N_{\beta_2} : N_{\beta_{15}} : N_{\gamma_1} = 6\,\frac{n_V}{n_{IV}} : 9\,\frac{N_{\alpha_2}}{N_{\alpha_1}} : 9\,\frac{N_{\beta_1}}{N_{\alpha_1}}, \tag{6}$$

так как здесь $m_{IV} = 4$, а $m_V = 6$.

Отношение

$$\frac{N_{\alpha_2}}{N_{\alpha_1}} = \frac{4}{6}\cdot\frac{\eta_{L_{III}M_{IV}}}{\eta_{L_{III}M_V}} \tag{7}$$

должно быть величиной постоянной как для атомов с застроенной, так и с незастроенной N-оболочкой.

Что же касается соотношения

$$\frac{N_{\beta_1}}{N_{\alpha_1}} = \frac{4}{6}\cdot\frac{\eta_{L_{II}N_{IV}}}{\eta_{L_{III}M_V}}\cdot\frac{N_{L_{II}}}{N_{L_{III}}}\cdot\frac{\Sigma L_{III}}{\Sigma L_{II}}, \tag{8}$$

то оно зависит не только от отношения $\frac{\eta_{L_{II}N_{IV}}}{\eta_{L_{III}M_V}}$, но также и от отношения $\Sigma L_{III}\,/\,\Sigma L_{II}$. Последнее у атомов с незастроенной N-оболочкой не будет оставаться постоянным, а будет изменяться по мере заполнения состояний $d_{3/2}$ и $d_{5/2}$ N-оболочки. В самом деле

$$\Sigma L_{III} = \eta_{L_{III}M_V}\left(2\frac{\eta_{L_{III}M_I}}{\eta_{L_{III}M_V}} + 4\frac{\eta_{L_{III}M_{IV}}}{\eta_{L_{III}M_V}} + 6 + 2\frac{\eta_{L_{III}N_I}}{\eta_{L_{III}M_V}} + n_{IV}\frac{\eta_{L_{III}N_{IV}}}{\eta_{L_{III}M_V}} + n_V\frac{\eta_{L_{III}N_V}}{\eta_{L_{III}M_V}} + o_1\frac{\eta_{L_{III}O_1}}{\eta_{L_{III}M_V}}\right); \qquad (9)$$

$$\Sigma L_{II} = \eta_{L_{II}M_{IV}}\left(2\frac{\eta_{L_{II}M_I}}{\eta_{L_{II}M_{IV}}} + 4 + 2\frac{\eta_{L_{II}N_I}}{\eta_{L_{II}M_{IV}}} + n_{IV}\frac{\eta_{L_{II}N_{IV}}}{\eta_{L_{II}M_{IV}}} + o_1\frac{\eta_{L_{II}O_1}}{\eta_{L_{II}M_{IV}}}\right). \qquad (10)$$

Соотношения $\frac{\eta_{jk}}{\eta_{jf}}$, входящие в равенства (9) и (10), могут быть определены из экспериментальных данных для относительных интенсивностей линий соответствующих переходов у тяжелых атомов, с застроенной N-оболочкой.

$$\begin{aligned}
&\frac{\eta_{L_{III}M_I}}{\eta_{L_{III}M_V}} = 1/9; && \frac{\eta_{L_{II}M_I}}{\eta_{L_{II}M_{IV}}} = 0{,}03;\\
&\frac{\eta_{L_{III}M_{IV}}}{\eta_{L_{III}M_V}} = 1/6; && \frac{\eta_{L_{II}N_I}}{\eta_{L_{II}M_{IV}}} = 0{,}01;\\
&\frac{\eta_{L_{III}N_I}}{\eta_{L_{III}M_V}} = 9/200; && \frac{\eta_{L_{II}N_{IV}}}{\eta_{L_{II}M_{IV}}} = 1/4; \qquad (11)\\
&\frac{\eta_{L_{III}N_{IV}}}{\eta_{L_{III}M_V}} = 0{,}042; && \frac{\eta_{L_{II}O_1}}{\eta_{L_{II}M_{IV}}} = 0{,}00\ldots;\\
&\frac{\eta_{L_{III}N_V}}{\eta_{L_{III}M_V}} = 1/4; && \frac{\eta_{L_{III}O_1}}{\eta_{L_{III}M_V}} = 3/200.
\end{aligned}$$

Подставляя эти данные в (9) и (10), находим

$$\Sigma L_{III} = (6{,}99 + 0{,}042 n_{IV} + 0{,}25 n_V)\,\eta_{L_{III}M_V}; \qquad (12)$$

$$\Sigma L_{II} = (4{,}08 + 0{,}25 n_{IV})\,\eta_{L_{II}M_{IV}}. \qquad (13)$$

Учитывая, что $\frac{N_{L_{II}}}{N_{L_{III}}} = \frac{l_{II}}{l_{III}} = 2/4 = 1/2$, из (8), (12) и (13) получаем

$$\frac{I_{\beta_1}\cdot\lambda_{\beta_1}}{I_{\alpha_1}\cdot\lambda_{\alpha_1}} = \frac{N_{\beta_1}}{N_{\alpha_1}} = \frac{(6{,}99 + 0{,}042 n_{IV} + 0{,}25 n_V)}{3\,(4{,}08 + 0{,}25 n_{IV})}. \qquad (14)$$

Из (14) следует, что отношение интенсивностей $\frac{I_{\beta_1}}{I_{\alpha_1}}$ действительно зависит от степени заполнения N-оболочки. Для заполненной N-оболочки отношение (14) принимает значение, равное 0,57, что практически совпадает со значением 5/9 для этого отношения, вытекающим из правила Бургера и Доргело.

Для оценки n_{IV} и n_V из (14) воспользуемся графиком рис. 2, который выражает зависимость $\frac{I_{\beta_1}}{I_{\alpha_1}}$ от n_V при различных n_{IV}. Заполненные состояния $\frac{n_V}{n_{IV}}$ в отношении 3/2 дают для $\frac{I_{\beta_1}}{I_{\alpha_1}}$ значения, меняющиеся от 0,571 до 0,568 (на рис. 2 пунктирная линия).

Большие значения отношения $\frac{I_{\beta_1}}{I_{\alpha_1}}$ соответствуют преимущественному заполнению состояний $d_{5/2}$ меньшие — $d_{3/2}$. Например, если $\frac{I_{\beta_1}}{I_{\alpha_1}} = 0{,}6$, а в d-состоянии всего три электрона, то из графика следует, что $n_{\rm IV} \sim 0{,}5$, $n_{\rm V} \sim 2{,}5$, т. е. $\frac{n_{\rm V}}{n_{\rm IV}} > 3/2$.

Переходя в (6) к интенсивностям и пренебрегая различием в энергии квантов эмиссионных линий L_{β_2} и $L_{\beta_{15}}$, а также линий L_{α_1} и L_{α_2}, получим, с учетом (11):

$$I_{\beta_2} : I_{\beta_{15}} : I_{\gamma_1} \frac{\lambda\gamma_1}{\lambda\beta_2} = 6 \frac{n_{\rm V}}{n_{\rm IV}} : 1 : 9 \frac{I_{\beta_1} \cdot \lambda_{\beta_1}}{I_{\alpha_1} \cdot \lambda_{\alpha_1}}. \qquad (15)$$

Так как у веществ с незаполненными N-оболочками линии L_{β_2}, $L_{\beta_{15}}$ и L_{β_7} неразделимы, то интенсивность экспериментальной линии слагается из интенсивностей $I'_{\beta_2} = I_{\beta_7} + I_{\beta_{15}} + I_{\beta_2}$. Однако в соответствии с (11) интенсивностью линии I_{β_7} можно пренебречь по сравнению с интенсивностями линий $I_{\beta_{15}}$ и I_{β_2}.

Из (3) и (11) получаем

$$n_{\rm IV} = 16 \frac{I_{\gamma_{\rm I}} \cdot \lambda_{\gamma_1}}{I_{\beta_1} \cdot \lambda_{\beta_1}}. \qquad (16)$$

Из (15) и (16) следует, что

$$n_{\rm V} = 24 \frac{I'_{\beta_2} \cdot \lambda_{\beta_2}}{I_{\alpha_1} \cdot \lambda_{\alpha_1}} - 2{,}67 \frac{I_{\gamma_1} \cdot \lambda_{\gamma_1}}{I_{\beta_1} \cdot \lambda_{\beta_1}}. \qquad (17)$$

Соотношение (15) представляет относительные интенсивности триплета I_{β_2}, $I_{\beta_{15}}$ и I_{γ_1} для веществ с незаполненной N-оболочкой. Совместно с (3) и (11) соотношение (15) дает возможность по формулам (16) и (17) определить количество электронов в состояниях $d_{3/2}$ и $d_{5/2}$ для одиночных атомов, т. е. газообразного состояния вещества.

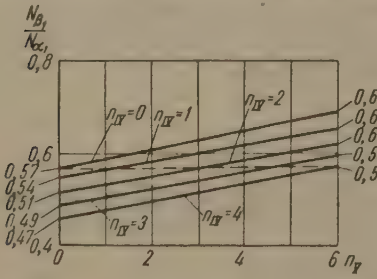


Рис. 2

В твердом теле уровни гибридизируются. Симметрия функции ψ наружных электронов меняется. Состояние внешних электронов перестает быть чистым и представляет собой преимущественно смесь s-, p- и d-состояний. В этом случае формулы (16) и (17) определяют, следовательно, не числа электронов N-оболочки, находящихся в состояниях $d_{3/2}$ и $d_{5/2}$ изолированного атома, а веса состояний $d_{3/2}$ и $d_{5/2}$ в наружной полосе.

В (16) и (17) входят экспериментальные значения интегральных интенсивностей линий L-серии веществ с незастроенной N-оболочкой. Поэтому при использовании выражений (16) и (17) необходимо знание точных значений интегральных интенсивностей указанных линий.

Ввиду того что последние эмиссионные линии рассматриваемой группы веществ могут несколько искажаться за счет самопоглощения в излучателе, следует отдавать предпочтение выражению (14), в которое входит отношение интегральных интенсивностей линий L_{β_1} и L_{α_1}. Эти линии значительно удалены от основного края поглощения; поэтому их относительные интенсивности практически не изменяются.

Приводим (см. таблицу) относительные интенсивности линий $\frac{I_{\beta_1}}{I_{\alpha_1}}$, $\frac{I_{\gamma_1}}{I_{\beta_1}}$, $\frac{I'_{\beta_2}}{I_{\alpha_1}}$ и рассчитанные из их значений величины $n_{\text{IV}}, n_{\text{V}}$ и $n_{\text{IV}} + n_{\text{V}}$. Значения интегральных интенсивностей вычислены на основе имеющихся литературных данных [1] и собственных измерений [2].

	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd	$_{47}$Ag
$\frac{I_{\beta_1}}{I_{\alpha_1}}$	0,6	0,54	0,565	0,536	0,546
$\frac{I_{\gamma_1}}{I_{\beta_1}}$	0,035	0,197	0,200	0,218	0,305
$\frac{I'_{\beta_2}}{I_{\alpha_1}}$	0,053	0,118	0,171	0,158	0,275
n_{IV}	0,56	2,9	3,0	3,2	4,5
n_{V}	1,27	2,1	3,2	3,0	5,28
$n_{\text{IV}}+$ $+n_{\text{V}}$	1,83	5	6,2	6,2	9,78

Из данных таблицы следует, что распределение $d_{3/2}$ и $d_{5/2}$ состояний у приведенных элементов различно. В то время как у Nb, Rh и Ag вес состояний $d_{5/2}$ больше, чем $d_{3/2}$, у Mo и Pd вес состояний $d_{5/2}$ меньше, чем $d_{3/2}$. Вес состояний $d_{3/2}$ и $d_{5/2}$ у Mo равен 5, что совпадает с числом электронов на уровнях N_{IV} и N_{V} у свободного атома Mo; в то же время вес состояний $d_{3/2} + d_{5/2}$ у Nb, Rh и Pd значительно меньше, чем число электронов на уровнях $N_{\text{IV}} + N_{\text{V}}$ свободных атомов этих элементов, а именно: у Nb 1,83 вместо 4; у Rh 6,2 вместо 8; у Pd 6,2 вместо 10. Эти данные показывают, что в твердом теле вес d-состояний в наружной энергетической полосе рассмотренных веществ относительно невелик. Приведенные данные подтверждают возможность определения распределения электронов в $4d$-полосе переходных металлов. Однако в связи с тем, что данные об интегральной интенсивности не отличаются большой точностью, на приведенные в таблице значения n_{IV} и n_{V} следует смотреть как на оценочные.

В связи с возможностью определения величин n_{IV} и n_{V} из данных об интегральных интенсивностях линий L-серии возникает важная задача точного определения интегральных интенсивностей всех линий L-спектра переходных элементов и их сплавов и соединений с целью определения состояний $d_{3/2}$ и $d_{5/2}$.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Цитированная литература

1. Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей, Изд. 2-е. стр. 493.— Гостехиздат, М., 1957.
2. Корсунский М. И., Генкин Я. Е., см. настоящий номер журнала, стр. 461.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. И. КОРСУНСКИЙ и Я. Е. ГЕНКИН

ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ L-СЕРИЯ НИОБИЯ В НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

В настоящем сообщении излагаются некоторые результаты исследований L-серии ниобия в соединениях ниобия с азотом (6,32; 6,8; 8,1; 10,2; 11,9 и 12.6% вес. азота), кремнием и водородом. Эти исследования являются продолжением работы [1], в которой описана методика получения флуоресцентных спектров ниобия и способ их обработки.

В спектрах перечисленных веществ, так же как и в исследованных ранее спектрах ниобия в соединениях NbB_2, NbN и NbC, наблюдается очень сильное изменение эмиссионных полос L_{β_2} и L_{γ_1}. Остальные линии L-спектра не претерпевают смещения и очень мало изменяются по интенсивности.

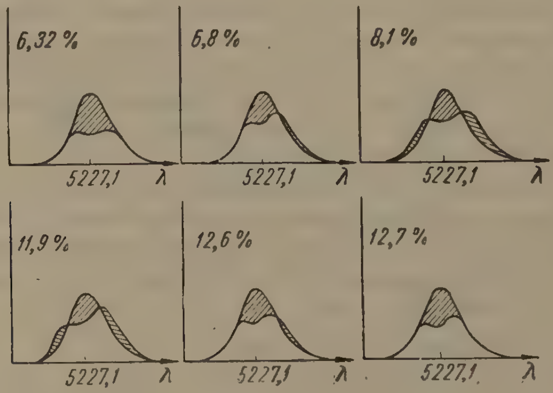


Рис. 1

Изменения эмиссионной полосы L_{β_2} в системе ниобий — азот при различных концентрациях азота представлены на рис. 1, на котором показано наложение полосы L_{β_2} данного вещества на полосу L_{β_2} чистого ниобия (при полном совмещении линий L_{β_4}); не совпадающие части полос заштрихованы. Отчетливо виден двугорбый характер полос.

Значения интегральной интенсивности полосы L_{β_2} для различных концентраций азота в ниобии приведены в таблице (интенсивность полосы L_{β_2} чистого ниобия принята за единицу).

Аналогичные изменения претерпевает и полоса L_{γ_1}; она также имеет двугорбый характер.

На рис. 2 приведены полосы L_{β_2} соединений Nb_5Si_3, $NbSi_2$ и NbH, наложенные на полосу L_{β_2} чистого ниобия.

Полоса L_{β_2} ниобия в Nb_5Si_3 вписывается в полосу L_{β_2} чистого ниобия. Эта полоса имеет также двугорбый вид. Полоса L_{γ_1} претерпевает аналогичные изменения.

В соединении NbH полосы L_{β_2} и L_{γ_1} значительно изменяют форму и положение: это двугорбые расширенные полосы, у которых центр тяжести смещен, как и вся полоса, в длинноволновую сторону.

Образцы $NbSi_2$ содержали большое количество примесей (до 7% же-еза и около 1% серы).

Интересно отметить, что форма, положение и интенсивность всех ли-ий спектра, в пределах ошибок измерений, те же, что в спектре чистого иобия.

Обсуждение результатов

Изменение формы полосы до некоторой степени может быть обусловле-ю самопоглощением во вторичном аноде. Влияние самопоглощения учи-ывается множителем

$$\frac{1}{1+\frac{\mu_1\cdot\sin\varphi_2}{\mu_2\cdot\sin\varphi_1}},$$

где μ_1 — коэффициент поглощения вторичного излучения в веществе вторичного анода; μ_2 — коэффициент поглощения первичного возбуждающего излучения в веществе вторичного анода; φ_1 — средний угол выхода вторичного излучения из вещества вторичного анода на анализатор (угол скольжения); φ_2 — средний угол скольжения первичного излучения к поверхности вторичного анода.

Вещество	c_N, %	Интегральная интенсивность
NbN	6,32	0,68
	6,8	0,79
	8,1	1,05
	10,2	1,10
	11,9	1,10
	12,6	0,74
Nb_5Si_3		0,60
$NbSi_2$ (с примесями)		0,99
NbH_x		1,06

Поэтому для определения влияния реабсорбции были получены спектры L-серии ниобия у чистого ниобия и в NbN при двух различных значениях углов φ_1 и φ_2

1) $\varphi_1 = 30°$ $\varphi_2 = 70°$;
2) $\varphi_1 = 70°$, $\varphi_2 = 30°$.

Отношение $\frac{\sin\varphi_1}{\sin\varphi_2}$ для этих случаев меняется. В первом случае оно равно 0,53, во втором — 1,88. Несмотря на это, отношение спектральных интенсивностей по всей полосе L_{β_2} у NbN и чистого ниобия сохраняется. Это показывает, что в рассмотренном случае влияние реабсорбции на форму полосы практически отсутствует. Поэтому обнаруженное изменение полос L_{β_2} и L_{γ_1} указывает на различие в характере связи исследованных веществ.

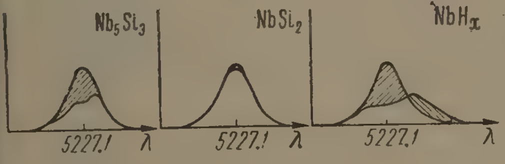


Рис. 2

При этом исследованные спектры можно разбить на две группы.

К первой группе следует отнести спектры ниобия в соединениях с азотом при концентрациях азота 6,32; 6,8 и 12,6%$_{\text{вес}}$, в Nb_5Si_3, а также спектры ранее исследованных веществ NbB_2, NbC и NbN [1]. В этих спектрах полоса L_{β_2} не претерпевает смещения, а изменение ее формы происходит так, что контур полосы L_{β_2} соединений вписывается в контур этой полосы чистого ниобия.

Исчезновение различных частей эмиссионной полосы L_{β_2} в указанных соединениях свидетельствует о том, что относительная плотность d-состояний по обобщенной полосе не постоянна и в различных рассмотренных соединениях меняется различным образом.

Следует заметить, что вещества, спектры которых мы относим к первой группе, представляют собой соединения, отвечающие стехиометрическому соотношению (NbB_2, NbC, NbN и Nb_5Si_3), или вещества, принадлежащие областям гомогенности (6,32 и 6,8% азота — область гомогенности фазы Nb_2N, а 12,6% азота — область гомогенности фазы NbN).

Из того факта, что все линии спектра ниобия у веществ первой группы не смещаются, можно сделать заключение, что зарядность атомов ниобия в этих соединениях не претерпевает существенных изменений.

Ко второй группе спектров мы относим эмиссионные спектры веществ, у которых полосы L_{β_2} смещаются и не вписываются в контур полосы L_{β} чистого ниобия. Такие спектры имеют нитриды ниобия с весовыми концентрациями 8,1; 10,2 и 11,9% азота, а также исследованный образец гидрида ниобия.

Расширение полосы L_{β_2} ниобия в соединениях указывает на увеличение числа электронов в обобщенной полосе этих соединений по сравнению с чистым ниобием.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Цитированная литература

1. Корсунский М. И., Генкин Я. Е., см. настоящий номер, стр. 461.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. М. КАРАЛЬНИК, Л. Г. НИКОЛАЕВА и Н. Н. НЕФЕДОВ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ИНВАРНЫХ СПЛАВАХ

При исследовании характеристического поглощения рентгеновых лучей атомами компонентов в сплавах системы железо—никель [1] было констатировано, что наибольшие изменения положения K-краев в шкале энергий имеют место в области концентраций, где встречаются экстремальные изменения ряда физических свойств, в том числе коэффициента теплового расширения, т. е. в области образования инварных сплавов. Представлялось целесообразным, во-первых, произвести более точное изучение положений K-края компонентов сплавов не только указанной системы, но и какой-нибудь другой, которая также характеризуется наличием инварной области. Кроме того, было желательно указанное изучение не только при комнатной температуре, но и при изменениях последней до высоких значений, так как сплавы инварного состава характерны не только малыми значениями коэффициентов теплового расширения, но и значительными изменениями их величины с ростом температуры [2].

Методика изучения описана в [3]; она была усовершенствована в том отношении, что отсчет импульсов в единицу времени осуществлялся при помощи пересчетной установки Б-2. Кроме того, для избежания возможного окисления образцов при их нагревании они помещались под небольшой колпак, пространство под которым могло быть либо откачанным, либо заполнено соответствующей нейтральной атмосферой. В колпаке были устроены окошки из бериллия для прохождения рентгеновых лучей. Стенки и днище колпака сделаны двойными, и между ними протекала вода. Этим достигалось постоянство температуры их при любой температуре нагревательной печи образца внутри колпака и, таким образом, исключалась возможность нагрева кристалла-анализатора дифрактометра, что могло привести к искажению результатов исследования. В последнем убеждает следующий простой расчет. Из уравнения Вульфа — Брэгга:

$$\Delta\varphi = -\frac{\Delta d}{d}\operatorname{tg}\varphi,$$

поскольку $\Delta d = \alpha\Delta t\, d$, то $\Delta\varphi = -\alpha\Delta t \operatorname{tg}\varphi$.

Для NaCl $\alpha = 0{,}42\cdot10^{-4}$ град$^{-1}$ и, таким образом, при $\Delta t = 1^{\circ}$C

$$|\Delta\varphi_{1^{\circ}}| = 0{,}42\cdot10^{-4}\operatorname{tg}\varphi.$$

Для K-края железа в третьем порядке отражения $\varphi \approx 67^{\circ}$, поэтому $|\Delta\varphi_{1^{\circ}}| = 9{,}9\cdot10^{-5}$. Таким образом, достаточно температуре кристалла-анализатора подняться на $\approx 3^{\circ}$, чтобы это привело к изменению положения рентгеноспектральной характеристики — смещению ее в сторону коротких длин волн на $1'$, что для рассматриваемого случая III Fe-K соответствует приблизительно 1 eV.

Там, где этот эффект не учитывался или не исключался, с неизбежностью искажались экспериментальные данные. По-видимому, именно в этом причина полученного в [4] ошибочного результата об изменении положения K-края никеля при незначительном повышении его температуры до 200° и возрастании этого изменения при дальнейшем повышении температуры. Получение в этой работе спектрограмм с линиями сравнения на них не спасает положения, так как линии сравнении и K-край никеля, как указано в сообщении, получались на спектрограмме при раздельном экспонировании, т. е. линии сравнения экспонировались при отсутствии нагреваемого образца. Таким образом, кристалл-анализатор в случае экспонирования K-края никеля имел более высокую температуру, и с повышением температуры печи нагревание кристалла должно было расти быстрее, чем линейно, так как в вакууме нагревание его происходило главным образом благодаря попаданию на него теплового излучения печи. Это, как мы считаем, привело автора [4] к ошибочному выводу об изменении положения K-края Ni при переходе через точку Кюри.

Таблица 1

Смещение K-края поглощения Fe в сплавах по сравнению с положением K-края в армко-железе

Сплав	Состав	Смещение, eV
№ 1	Fe + 25% вес. Pt	1,6±0,4
№ 2	Fe + 48% вес. Pt	2,3±0,2
№ 3	Fe + 56% вес. Pt	5,2±0,5
№ 4	Fe + 75% вес. Pt	7,0±0,4

В нашем исследовании через днище вакуумного колпака были введены концы хромель-алюмелевой термопары и электроды, питающие печь, нагревающую образец. Печь для нагрева образца выполнена в виде двух нагревательных элементов, в форме прямоугольных рамок, между которыми зажималась фольга исследуемого сплава. Фольга закладывалась согнутой с одного конца таким образом, что образовался «кармашек», куда и вставляли конец термопары. Правильность показаний термопары была проверена по точкам плавления нескольких металлов, помещенных поочередно в тот же «кармашек». Мы убедились, что измерения температуры были проведены с точностью ±10°.

Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2.

Все указанные в табл. 1 смещения K-краев поглощения в сплавах коротковолновые, причем, как видно из таблицы, максимальное смещение относится к сплаву стехиометрического состава (75% вес. Pt). Несколько меньшее смещение K-края поглощения имеет сплав № 3, характеризуемый минимальными коэффициентами расширения [2].

Определение зависимости положения K-краев поглощения Fe от температуры было проделано на сплавах Fe-Pt № 1, № 2 и № 3. Как уже указывалось выше, для уточнения полученных нами ранее результатов [1], с использованием более совершенной методики, проделаны температурные измерения и для сплавов Fe+34% вес. Ni и Fe+63% вес. Ni, а также для армко-железа и Ni электролитического. В табл. 2 даны значения смещения K-краев Fe в сплавах при различных температурах по сравнению с положением таковых при комнатной температуре. Используется третий порядок отражения от кристалла NaCl.

Как следует из табл. 2, смещения с изменением температуры наблюдаются только в сплавах № 2 и № 3, причем в сплаве № 3 в коротковолновую сторону, а в сплаве № 2 — в длинноволновую. В сплаве № 1 никаких смещений с повышением температуры, в пределах точности измерений, обнаружить не удалось.

В сплавах системы железо — никель, исследованных нами, смещение края поглощения при повышении температуры есть только для сплава Fe +34% вес Ni. При температурах выше 200° K-край железа в этом случае смещается приблизительно на 0,7 eV при ошибке измерений ±0,2 eV. В никеле электролитическом во всей области исследованных температур никакого смещения положения K-края поглощения Ni не наблюдалось. K-край армко-железа имеет более коротковолновое положение (также порядка 0,7 eV при ошибке ±0,2 eV) по сравнению с комнатной температурой только при температуре выше 900°. Эти результаты, очевидно, согласуются с данными [6].

Проведенные измерения показывают, что при переходе через точку Кюри в чистых металлах *K*-края железа и никеля не изменяют своего положения. В сплавах железа с никелем и железа с платиной *K*-края железа при переходе через точку Кюри тоже не изменяются. С повышением температуры изменяется, в ощутимой для нашего опыта мере, положение *K*-края железа в тех сплавах, где отмечаются аномальные значения коэффициента термического расширения и его рост с возрастанием температуры. Это дает основание утверждать, что изменения в положении рентгеновского края поглощения могут быть скоррелированы не с температурным изменением магнитных свойств, а с изменением в состоянии межатомной связи.

Таблица 2*

Смещение *K*-края Fe в сплавах № 1, № 2, № 3

Сплав	*t*, °C	Смещение, eV
№ 1	80	0±0,2
	205	+0,3±0,2
	270	—0,2±0,3
	350	+0,2±0,2
	390	+0,6±0,2
	470	+0,2±0,2
	500	+0,6±0,2
	550	+0,2±0,2
	660	+0,2±0,2
	695	+0,2±0,2
	765	—0,2±0,2
	855	—0,1±0,3
№ 2	70	0±0,0
	180	—1,0±0,4
	260	—0,4±0,3
	410	—0,7±0,3
	590	—0,5±0,4
	620	—1,0±0,3
	850	+0,6±0,2
№ 3	85	+0,3±0,5
	140	+1,1±0,6
	230	+0,4±0,6
	260	+0,9±0,6
	400	+0,8±0,6
	450	+0,7±0,7
	800	+2,0±0,8
	930	+1,2±0,6

* Знак плюс означает смещение *K*-края поглощения в сторону бóльших энергий, знак минус — в сторону меньших.

Кроме того, получается, что при изменении в инварных составах коэффициента термического расширения меняется не только расстояние между атомами сплава, но и электроны атомов меняют свое энергетическое состояние, что сказывается на изучаемой рентгеноспектральной характеристике. При указанных изменениях могут наступить изменения ряда физических свойств, в том числе и магнитных.

Таким образом, мы склоняемся к мысли, что корреляция может проводиться между изменением рентгеноспектральных характеристик и характером и степенью межатомной связи, сказывающимися на распределении электронов по состояниям в атоме, а не между первыми и магнитным состоянием сплава или металла. Одним из результатов этого же изменения характера связи может быть и изменение магнитных свойств сплавов. К аналогичному выводу (на основании других соображений) мы пришли и в [5].

Следует отметить, что при сопоставлении наших данных с диаграммами состояния железо — никель и железо — платина можно усмотреть также и то, что изменения в положении *K*-края происходят часто в тех областях температур, где осуществляется переход сплава из α- в γ-модификацию. Впрочем, и в этом случае это указывает на то, что энергетическое состояние электронов атомов при таких переходах меняется, что сказывается на положении *K*-края железа.

Киевский гос. университет им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Ніколаєва Л. Г., Каральник С. М., Укр. фіз. ж., 4, 260 (1959).
2. Белов К. П., Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах, гл. IV.— Техиздат, М.— Л., 1951.
3. Каральник С. М., Укр. фіз. ж., 3, 678 (1958).
4. Казанцев В. А., Докл. АН СССР, **123**, 667 (1958).
5. Каральник С. М., Дехтяр И. Я., Комский Д. М., Чупрына В. Г., Николаева Л. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 811 (1956).
6. Трапезников В. А., Физ. металлов и металловедение, 3, 561 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. Ф. ЛОСЕВ

СПОСОБ ВНЕШНЕГО СТАНДАРТА В РЕНТГЕНОВСКОМ СПЕКТРАЛЬНОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

Введение

В способе внешнего стандарта интенсивность аналитической линии, зарегистрированной от пробы, сравнивается с интенсивностью такой же линии, фиксированной в определенной последовательности или одновременно от отдельного препарата — стандарта с известным содержанием определяемого элемента.

Простота техники выполнения анализа, высокая экспрессность и производительность привлекают особое внимание аналитиков к этому способу. Однако широкое его внедрение в аналитическую практику встречает серьезные затруднения, связанные с влиянием химического состава анализируемого материала на интенсивность линий вторичного спектра. Сколько-нибудь удовлетворительные попытки устранения или учета этого влияния могут быть предприняты только при знании зависимости интенсивности линий спектра анализируемых элементов от их содержания в пробе. Установление формы этой зависимости является серьезной и пока еще не решенной проблемой, определяющей развитие рентгеновского спектрального флуоресцентного метода анализа.

Общее решение может быть получено только при учете ряда факторов принципиального порядка, имеющих место при возбуждении вторичного спектра элемента в конкретных условиях рентгено-спектрального анализа: возбуждение осуществляется либо неоднородным, либо смешанным первым излучением; составляющие анализируемого материала (в том числе и определяемый элемент) поглощают как первичное излучение при проникновении его в излучатель, так и вторичное — при выходе его из толщи излучателя; вторичное излучение элементов излучателя может в свою очередь дополнительно возбуждать атомы определяемого элемента — эффект избирательного возбуждения; излучатель облучается широким расходящимся пучком первичных лучей, источник которых находится в непосредственной близости от излучателя и имеет размеры, сравнимые с размерами последнего.

В литературе освещены пока частные решения, в основе которых в той или иной мере лежит предположение о монохроматичности первичного пучка [1—3]. В настоящем сообщении мы рассматриваем случай возбуждения вторичного спектра неоднородным излучением при отсутствии эффекта избирательного возбуждения.

1. Интенсивность линии вторичного спектра

Выражение для интенсивности линии i вторичного спектра элемента A, возбужденного монохроматическим излучением с длиной волны λ_1, на расстоянии R от излучателя можно записать в виде [4]:

$$I_{2,\,i} = kI_1\tau_{m1}^{\mathrm{A}}\,\frac{\lambda_1/\lambda_i C_{\mathrm{A}}}{\frac{\mu_{m1}}{\sin\varphi}+\frac{\mu_{mi}}{\sin\psi}}\left[1-e^{-\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin\varphi}+\frac{\mu_{mi}}{\sin\psi}\right)\rho d}\right], \qquad (1)$$

де

$$k = \frac{1}{4\pi R^2}\,\omega_q^{\mathrm{A}} p_{qi} s\,\frac{S_q^{\mathrm{A}} - 1}{S_q^{\mathrm{A}}};$$

I_1 — интенсивность первичного пучка на поверхности излучателя; τ_{m1}^{A} — массовый коэффициент истинного поглощения первичного излучения в атомах элемента А; λ_i — длина волны линии i; C_{A} — концентрация элемента А; μ_{m1} — массовый коэффициент поглощения первичного излучения с длиной волны λ_1 в материале излучателя; μ_{mi} — массовый коэффициент поглощения вторичного излучения с длиной волны λ_i в материале излучателя; φ и ψ — соответственно углы падения первичного пучка на излучатель и выхода вторичного излучения с излучателя; ρ — плотность материала излучателя в г см$^{-3}$; d — толщина слоя изучения в см; ω_q^{A} — квантовый выход q-серии элемента А; $p_{q,\,i}$ — вероятность перехода, обусловливающего появление i-линии q-серии элемента А; s — площадь излучателя, облучаемая первичным пучком, в см^2; S_q^{A} — q-скачок поглощения элемента А.

Когда возбуждение вторичного спектра производится неоднородным излучением, в образовании интенсивности $I_{1,\,i}$ участвуют все длины волн первичного пучка от λ_0 — длины волны коротковолновой границы непрерывного спектра до λ_q — длины волны края поглощения возбуждаемого элемента.

В формуле (1) величины I_1, τ_{m1}^{A} и μ_{m1} будут являться функциями этих длин волн λ:

$$I_{1\lambda} = CZi\,\frac{c^2}{\lambda_0}\cdot\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda^3}; \tag{2}$$

$$\tau_{m\lambda}^{\mathrm{A}} = \frac{0{,}016}{A}\cdot Z_{\mathrm{A}}^{3,94}\lambda^3 \quad \text{для } \lambda < \lambda_K, \tag{3}$$

где $C = (5 \pm 1{,}5)\cdot 10^{-50}$; Z — атомный номер элемента первичного анода; i — плотность тока в рентгеновской трубке; A — атомный вес возбуждаемого элемента и Z_A — его атомный номер. Значение массового коэффициента поглощения для длины волны λ из интервала $(\lambda_0,\ \lambda_q)$ можно выразить через величину коэффициента поглощения исследуемой линии i вторичного спектра μ_{mi}. При этом надо учесть скачки поглощения элементов, края которых лежат между длинами волн линии i и λ_0 первичного излучения. Если рассматривается K_{α_1}-линия определяемого компонента, то такими элементами будут элементы с атомным номером $Z_H \geqslant Z_{A-2}$.

Формула (1) позволяет рассмотреть только случай, когда излучатель не содержит элементов, приводящих к селективному возбуждению, т. е. когда атомный номер Z_H элементов смеси удовлетворяет условию $Z_H < Z_{A+1}$ (при возбуждении K-серии). Поэтому условие для элементов, скачки поглощения которых имеет смысл учитывать, запишется в виде $Z_{A+1} > Z_H \geqslant Z_{A-2}$. Если рассматривается K_{β_1}-линия, то нужно учитывать K-скачок только определяемого элемента. В этом случае для массового коэффициента поглощения длины волны λ первичного излучения получается выражение:

$$\mu_{m\lambda} = (\lambda / \lambda_i)^3\,[C_{\mathrm{A}}\mu_{mi}^{\mathrm{A}}\,(S_K - 1) + \mu_{mi}]. \tag{4}$$

Используя (2), (3) и (4), по уравнению (1), определим долю интенсивности линии i вторичного спектра, возбуждаемого спектральным участком $(\lambda,\ \lambda + d\lambda)$ первичного сплошного спектра. Будем иметь

$$dI_{2,\,i} = k'\,\frac{1}{\lambda_0}\cdot\frac{\lambda(\lambda - \lambda_0)\,C_{\mathrm{A}}}{a\lambda^3 + b}\cdot\left[1 - e^{-\frac{1}{\sin\varphi}[(\lambda/\lambda_i)^3 + b/\lambda_i^3]\rho d}\right]\cdot d\lambda, \tag{5}$$

где

$$k' = kCZic^2 \frac{0{,}016}{A} Z_A^{3{,}94} \sin\varphi \cdot \lambda_i^2, \tag{6}$$

$$a = C_A \mu_{mi}^A (S_K^A - 1) + \mu_{mi}, \tag{7}$$

$$b = \frac{\sin\varphi}{\sin\psi} \cdot \lambda_i^3 \mu_{mi}. \tag{8}$$

Для «толстых слоев» членом в квадратных скобках можно пренебречь. Толщину такого критического слоя можно оценить, пользуясь выражением

$$\frac{I_{2,\,i}^d}{I_{2,\,i}^\infty} = 1 - e^{-\frac{1}{\sin\varphi}[(\lambda/\lambda_i)^3 b/\lambda^3{}_i]\rho d},$$

подставляя в него значение λ, близкое к λ_0, а затем полагая отношение интенсивности от слоя конечной толщины $I_{2,\,i}^d$ к интенсивности от слоя бесконечной толщины $I_{2,\,i}^\infty$ близким к единице (с нужной степенью приближения).

Общая интенсивность линии вторичного K-спектра элемента A, возбужденного неоднородным излучением, будет определена интегрированием выражения (5) по длинам волн сплошного спектра в границах от λ_0 до λ_K. При работе с «толстыми» излучателями получим

$$I_{2,\,i} = k' \frac{C_A}{\lambda_0} \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} \frac{\lambda(\lambda - \lambda_0)}{a\lambda^3 + b} \cdot d\lambda = k' \frac{C_A}{\lambda_0} \left\{ \frac{1}{3a} \cdot \ln \frac{\lambda_K^3 + b/a}{\lambda_0^3 + b/a} - \right.$$

$$- \frac{\lambda_0}{6a\sqrt[3]{b/a}} \cdot \ln \frac{\left[\lambda_K^2 - \sqrt[3]{b/a}\,\lambda_K + \left(\sqrt[3]{b/a}\right)^2\right]\left(\lambda_0 + \sqrt[3]{b/a}\right)^2}{\left[\lambda_0^2 - \sqrt[3]{b/a}\,\lambda_0 + \left(\sqrt[3]{b/a}\right)^2\right]\left(\lambda_K + \sqrt[3]{b/a}\right)^2} -$$

$$\left. - \frac{\lambda_0\sqrt{3}}{3a\sqrt[3]{b/a}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}\sqrt[3]{b/a}\,(\lambda_K - \lambda_0)}{2\lambda_0\lambda_K - \sqrt[3]{b/a}\,(\lambda_K + \lambda_0) + 2\left(\sqrt[3]{b/a}\right)^2} \right\}. \tag{9}$$

Если аналитической является K_{α_1}-линия, то при наличии в пробе элементов с атомными номерами $Z_{A+1} > Z_j \geqslant Z_{A-2}$ величина a запишется в виде:

$$a = \sum_j C_j (S_K^j - 1)\, \mu_{mi}^j + \mu_{mi}, \tag{10}$$

где C_j — концентрация элемента с атомным номером Z_j; S_K^j — его K-скачок поглощения и μ_{mi}^j — массовый коэффициент поглощения K_{α_1}-линии элемента A в элементе с номером Z_j.

Выражение (9), полученное для интенсивности линии вторичного K-спектра элемента A, является сложной функцией концентрации этого элемента, поглощающей способности анализируемого материала, напряжения на рентгеновской трубке и других параметров.

2. Экспериментальная проверка формулы интенсивности

Зависимость интенсивности от концентрации определяемого элемента и поглощающей способности проб

Формула (9) проверялась путем сравнения вычисленных по ней интенсивностей K_{α_1}-линий циркония с интенсивностью этой линии, измеренной на спектрометре КРУС.

Для этого были приготовлены препараты с различным содержанием циркония и наполнителя. Материал препаратов набивался шпателем в алюминиевые кюветки, толщина которых во всех случаях обеспечивала толстые слои излучателей.

Первичное излучение получалось от рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом, работающей при напряжении 41±0,5 kV и силе тока 15 mA. Высокое напряжение генерировалось установкой ВС-50-50. Прежде чем использовать формулу (9), была найдена геометрическая характеристика спектрометра $\frac{\sin\varphi}{\sin\psi}$, которая должна быть отлична от расчетной из-за расходимости первичного и вторичного пучков излучения. Величина $\frac{\sin\varphi}{\sin\psi}$ была взята такой, чтобы она обеспечивала совпадение теоретически рассчитанного по (9) отношения интенсивностей K_{α_1}-линии циркония для двух препаратов (с 5 и 100% ZrO_2) с наблюденным на опыте. Совпадение экспериментально найденного и вычисленного отношения интенсивностей было достигнуто при $\frac{\sin\varphi}{\sin\psi} = 1{,}865$. Определенная таким образом величина использовалась в дальнейшем при расчетах по формуле (9).

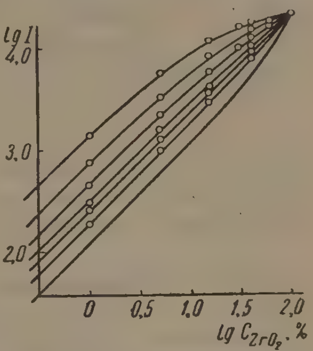


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей K_{α_1}-линии циркония

На рис. 1 расчетные зависимости интенсивности K_{α_1}-линии циркония от концентрации его двуокиси в препаратах с разным наполнителем (сплошные линии) сравниваются с результатами эксперимента. Массовый коэффициент поглощения аналитической линии в наполнителе изменялся от 5,1 см² г⁻¹ для верхней кривой до 64,6 см² г⁻¹ для нижней кривой. Нанесение экспериментальных точек на график, рассчитанный теоретически, производилось совмещением масштабов по точке, относящейся к 100% двуокиси циркония. Из рис. 1 видно хорошее совпадение данных эксперимента с теорией.

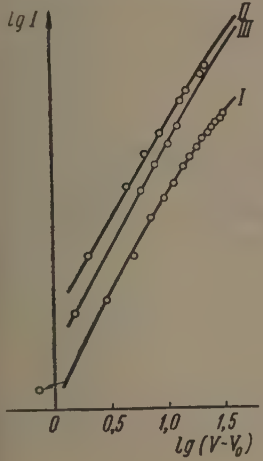


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции линии от напряжения; I — Ni-K_{α_1}; II — Zr-K_{α_1} и III — Ag-K_{α_1}

Зависимость интенсивности от напряжения на рентгеновской трубке

Формулой (9) выявляется зависимость интенсивности линии вторичного спектра от длины волны λ_0 коротковолновой границы сплошного спектра, т. е. от напряжения на рентгеновской трубке, так как

$$V_{\text{кв}} = \frac{12{,}370}{\lambda_0\,(\text{kX})}. \qquad (11)$$

На рис. 2 сплошными линиями изображены расчетные интенсивности K_{α_1}-линий никеля I, циркония II и серебра III как функции от избытка рабочего напряжения V над потенциалом возбуждения V_0 K-серии этих элементов. Для расчета в формуле (9) из постоянного множителя k' была вынесена часть $\frac{0{,}016\,Z_A^{3,94}}{A}\lambda_i^2$, которая учитывалась при переходе от одного элемента к другому. Кроме того, для чистых элементов были взяты $a = \mu_{mi}^{A} S_K^{A}$ и $b = 1{,}865\ \lambda_i^3 \mu_{m_i}^{A}$.

Регистрация интенсивностей K_{α_1}-линий указанных элементов проводилась на коротковолновом спектрометре КРУС с вольфрамовым анодом.

Пульсация выпрямленного напряжения не превышала 5% от амплитудного значения. Точками на рис. 2 отмечены экспериментальные результаты. Нанесение экспериментальных точек на теоретические кривые проводилось так же, как это делалось при исследовании зависимости K_{α_1}-линии циркония от концентрации его двуокиси.

Из рис. 2 видно, что рассчитанное относительное изменение интенсивности K_{α_1}-линии от напряжения хорошо согласуется с наблюденными на опыте. Обнаруживает себя более сложная связь, чем указывалась в литературе [4]:

$$I_{2,i} \backsim (V - V_0)^{1,79}. \tag{12}$$

Показатель степени в наших опытах изменяется с ростом напряжения приблизительно от 1,90 ÷ 2,00 до 1,45 ÷ 1,50, и только средняя его величина для всего интервала напряжений близка к 1,79.

3. Эффективная длина волны первичного излучения

В некоторых работах [2, 5] для характеристики возбуждающего действия неоднородного первичного излучения используют эффективную (средневзвешенную) длину волны из интервала (λ_0, λ_K). Формула (9) позволяет определить ее величину. Действительно, из левой части (9) по теореме о среднем имеем

$$I_{2,i} = k' \frac{C_A}{a\lambda_0} \int\limits_{\lambda_0}^{\lambda_K} \frac{\lambda(\lambda - \lambda_0)}{\lambda^3 + \frac{b}{a}} d\lambda = \frac{k' C_A}{a\lambda_0} (\lambda_K - \lambda_0) \frac{\lambda_1(\lambda_1 - \lambda_0)}{\lambda_1^3 + \frac{b}{a}}; \tag{13}$$

с другой стороны, правую часть (9) можно записать в виде

$$I_{2,i} = \frac{k' C_A}{a\lambda_0} \cdot D, \tag{14}$$

где D — выражение, стоящее в фигурных скобках формулы (9), но без множителя $1/a$. Приравнивая правые части (13) и (14), получим для нахождения средневзвешенной длины волны λ_1 уравнение 3-й степени:

$$D\lambda_1^3 - (\lambda_K - \lambda_0)\lambda_1^2 + \lambda_0(\lambda_K - \lambda_0)\lambda_1 + D\frac{b}{a} = 0, \tag{15}$$

корень этого уравнения, удовлетворяющий условию $\lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_K$, находится в виде

$$\lambda_1 = -2\sqrt{|p|}\cos(60^\circ - \gamma/3) + \frac{\lambda_K - \lambda_0}{3D}, \tag{16}$$

где

$$\gamma = \arccos\frac{q}{r^3}, \quad r = \sqrt{|p|}, \tag{17}$$

$$p = \frac{3\lambda_0(\lambda_K - \lambda_0)D - (\lambda_K - \lambda_0)^2}{9D^2}, \tag{18}$$

$$q = -\frac{(\lambda_K - \lambda_0)^3}{27D^3} + \frac{\lambda_0(\lambda_K - \lambda_0)^2}{6D^2} + \frac{b}{2a}, \tag{19}$$

$$\frac{b}{a} = \frac{\lambda_i^3 \mu_{mi}}{C_{\mathrm{A}}\mu_{mi}^{\mathrm{A}}(S_K^{\mathrm{A}} - 1) + \mu_{mi}} \cdot \frac{\sin\varphi}{\sin\psi}. \tag{20}$$

При заданном режиме работы рентгеновской трубки (λ_0) величина λ_1 будет определяться отношением b/a. Минимальное значение b/a должно быть для чистых элементов равно

$$\left(\frac{b}{a}\right)_{\min} = \frac{\lambda_i^3}{S_K^{A}} \cdot \frac{\sin\varphi}{\sin\psi}, \qquad (21)$$

а возможное максимальное — при $C_A \to 0$ —

$$\left(\frac{b}{a}\right)_{\max} = \lambda_i^3 \, \frac{\sin\varphi}{\sin\psi}. \qquad (22)$$

На рис. 3 представлены результаты расчета по (16) эффективных минимальных и максимальных значений длин волн λ_1 при $\lambda_0 = 0{,}300$ kX (т. е. $V = 41{,}3$ kV) для элементов от $_{26}$Fe до $_{47}$Ag.

Расчет показывает, что в зависимости от состава анализируемого материала величина λ_1 в формуле (13) может меняться в широких пределах, например, для $_{40}$Zr от 0,472 до 0,515 kX, для $_{26}$Fe от 0,904 до 1,082 kX.

На рис. 4 изображено рассчитанное изменение эффективной длины волны первого излучения для случая возбуждения K_{α_1}-линии циркония в пробах различного состава при рабочем напряжении $V = 41{,}3$ kV. Величины $\mu_{mi}^{\text{н}}$ взяты в пределах от 5 до 100 см² г$^{-1}$, что примерно соответствует возможным его значениям при анализе реальных проб.

При заданном массовом коэффициенте поглощения наполнителя $\mu_{mi}^{\text{н}}$ длина волны λ_1 будут определяться степенью поглощения первичного излучения атомами определяемого элемента. Чем больше содержание этого элемента в смеси, тем сильнее поглощение прилежащих к λ_K длин волн непрерывного спектра. Они поглощаются в верхних слоях излучателя, а основная масса атомов определяемого элемента возбуждается более коротковолновой частью этого спектра. Поэтому с ростом C_A эффективная длина волны λ_1 уменьшается. При заданной концентрации C_A с уменьшением $\mu_{mi}^{\text{н}}$ опять будет увеличиваться относительное поглощение длин волн, близких к λ_K, атомами определяемого элемента по сравнению с атомами наполнителя; поэтому по разобранной только что причине λ_1 должно уменьшаться и при $\mu_{mi}^{\text{н}}$, стремящемся к нулю; λ_1 будет стремиться к своему значению для чистого элемента.

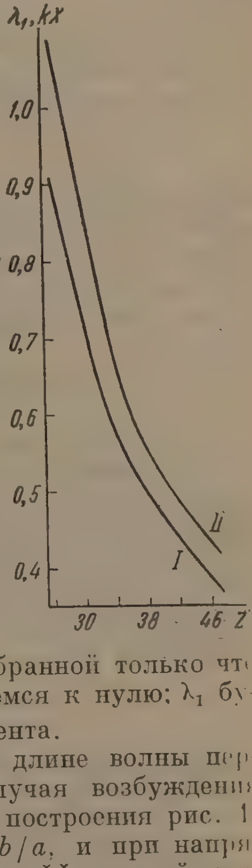


Рис. 3. Пределы изменения эффективной длины волны: I — для чистых элементов, II — для смесей при $C_A \to 0$

Правильность сделанных выводов об эффективной длине волны первичного сплошного излучения проверялась для случая возбуждения циркония на препаратах, использованных выше для построения рис. 1. Для каждого из препаратов определялась величина b/a, и при напряжении 41,3 kV находилось по формуле (16) значение эффективной длины волны λ_1. Из соотношения (13) затем рассчитывалась интенсивность K_{α_1}-линии циркония. Полученные результаты точно ложатся на кривые, рассчитанные по формуле (9), и хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Если в формуле (13) вместо точного взять какое-то постоянное значение λ_1 из интервала возможных его значений, например:

$$\lambda_1' = \frac{(\lambda_1)_{\min} + (\lambda_1)_{\max}}{2}. \qquad (23)$$

то будет наблюдаться существенное отличие расчетных интенсивностей от опытных. Рис. 5 изображает максимальную величину относительной ошибки определения интенсивностей K_{α_1}-линий элементов от $_{26}$Fe до $_{47}$Ag по формуле (13), если в ней вместо точной λ_1 брать λ_1', определенную соотношением (23). Из рис. 5 видно, что для элементов от $_{38}$Sr до $_{42}$Mo ошибки не превышают $\pm 12\%$ от определяемой величины. В других случаях они достигают $\pm 19-20\%$. Таким образом, формулой (13), в которой λ_1 будет постоянной величиной, можно пользоваться только для качественных оценок интенсивностей линий вторичного спектра определяемых элементов.

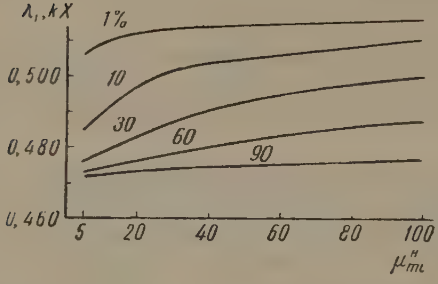


Рис. 4. Величины λ_1 для случая возбуждения K_{α_1}-серии циркония при различных содержаниях циркония (указаны в % у кривых)

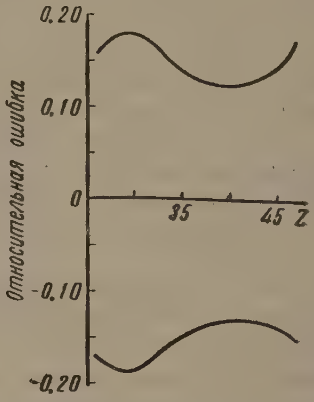


Рис. 5. Максимальные относительные ошибки определения интенсивности K_{α_1}-линий в случае $\lambda_1 = \text{const}$

4. Исследование способа внешнего стандарта

Разберем случай, когда анализ ведется по аналитическому графику, т. е. по зависимости $I_{2,i} = f(C_A)$, построенному по нескольким стандартам. При этом интенсивность I_x аналитической линии от пробы приравнивается интенсивности I_0 этой же линии от некоторого стандарта.

Умножим и разделим правую часть (9) на b, величина которой дается (8), из фигурных скобок вынесем множитель $1/a$, а оставшееся там выражение обозначим через $F(b/a)$. Тогда интенсивность I_x можно записать в виде

$$I_x = \frac{k'}{\lambda_0} \cdot \frac{C_x}{b_x} \left(\frac{b}{a}\right)_x F\left[\left(\frac{b}{a}\right)_x\right]; \tag{24}$$

интенсивность I_0 будет равна

$$I_0 = \frac{k'}{\lambda_0} \cdot \frac{C_i}{b_0} \left(\frac{b}{a}\right)_0 F\left[\left(\frac{b}{a}\right)_0\right], \tag{25}$$

где C_i — концентрация искомого элемента, которая находится по аналитическому графику, а индекс 0′ относит величины a и b к стандарту с концентрацией элемента A, равной C_i.

Так как по условию $I_x = I_0$, то из (24) и (25) имеем

$$\frac{C_x}{b} \left(\frac{b}{a}\right)_x F\left[\left(\frac{b}{a}\right)_x\right] - \frac{C_i}{b_0} \left(\frac{b}{a}\right)_0 F\left[\left(\frac{b}{a}\right)\right] = 0 \,. \tag{26}$$

Искомой величиной является концентрация определяемого элемента C_x. Подстановкой легко проверить, что корнем уравнения (26) является выражение

$$C_x = C_i \frac{\mu^x_{mi}}{\mu^0_{mi}}. \tag{27}$$

Соотношение (27) проверялось нами на K_{α_1}-линиях иттрия, циркония, ниобия и молибдена, наполнителями которых являлись среды с различными массовыми коэффициентами поглощения $\mu^{н}_{mi}$. Аналитические графики во всех случаях были построены по стандартам с постоянным массовым коэффициентом поглощения для соответствующих K_{α_1}-линий.

На рис. 6 сплошной линией изображено теоретическое изменение отношения истинной концентрации C_x двуокиси циркония к концентрации C_i, найденной по аналитическому графику, в зависимости от соотношения массовых коэффициентов поглощения анализируемых препаратов и стандартов (μ^0_{mi} для K_{α_1}-линии Zr, равной 16,4 см^2 г$^{-1}$). Точками обозначены экспериментальные результаты. Видно хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных. Такое же совпадение наблюдалось и для иттрия, ниобия и молибдена.

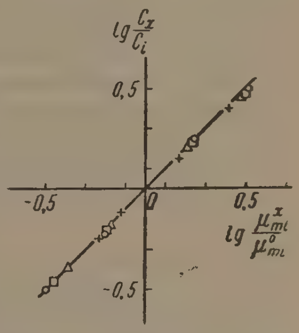


Рис. 6. Зависимость $C_x | C_i$ от $\mu^x_{mi} | \mu^0_{m_i}$

Выражение (27) открывает новые возможности ведения количественных определений по способу внешнего стандарта. Если определять для каждой пробы массовый коэффициент поглощения, то, зная коэффициент поглощения для стандартов, можно всегда исправить найденную по аналитическому графику концентрацию C_i, т. е. учесть влияние состава проб на результат анализа. Это всегда должно давать положительные результаты, когда в пробе отсутствуют элементы, приводящие к избирательному возбуждению атомов определяемого элемента. Также надо иметь в виду, что при наличии в пробе элементов с атомными номерами $Z_A > Z_j \geqslant Z_{A-2}$ необходимо в качестве аналитической использовать не K_{α_1}-линию, а K_{β_1}. Для стандартов всегда можно иметь $\mu^0_{mi} = \text{const}$, если приготовить их на наполнителе с массовым коэффициентом поглощения, равным коэффициенту поглощения среды (чистый элемент или его химическое соединение), с которой вводится в стандарт определяемый элемент.

5. Примеры анализа

Этапы анализа

Проведенные исследования позволяют предложить следующий порядок выполнения определений по способу внешнего стандарта.

1. По стандартам с $\mu^0_{mi} = \text{const}$ строится аналитический график

$$I_{2,\,i} = f(C_A). \tag{28}$$

2. При помощи этого графика в поступивших на анализ пробах находится концентрация C_i определяемого элемента.

3. Определяются массовые коэффициенты μ^x_{mi} проб для аналитической линии.

4. Наконец, находятся отношения массовых коэффициентов поглощения проб и стандартов и рассчитывается по (27) искомая концентрация C_x.

Удобно также использовать зависимость отношения интенсивности I_i аналитической линии всех стандартов к интенсивности I_0, регистрируемой от какого-то одного стандарта, от концентрации C_A:

$$\frac{I_i}{I_0} = f(C_A)\,. \tag{29}$$

Функцию (29) можно построить заранее усреднением большого числа экспериментальных данных. Тогда в процессе анализа будет достаточно фиксировать через некоторые промежутки времени интенсивность I_0 только одного стандарта и по отношению к этой интенсивности определять интенсивности линий искомого элемента в пробах. Если определения ведутся в широком интервале концентрации, то аналитический график нужно строить в логарифмическом масштабе, позволяющем производить отсчеты по осям с точностью, на порядок большей, чем та, которая характеризуется ошибкой опыта.

Определение массовых коэффициентов поглощения проб для аналитической линии в нашей работе производилось следующим образом. Пробы набивались в специальные кюветы, которые с помощью массивного держателя помещались в вертикальном положении на столик, прикрепленный к вакуумной трубе спектрометра со стороны рентгеновской трубки. Излучателем служил чистый определяемый элемент или его соединение. Счетчик спектрометра фиксировал интенсивность аналитической линии, испытавшей поглощение в абсорбенте. Значения коэффициентов поглощения μ^x_{mi} проб находились по известной формуле

$$\mu^x_{mi} = 2{,}3\,\frac{\lg\dfrac{I_0}{I_1}}{m}\,s, \tag{30}$$

где I_1 — интенсивность аналитической линии, претерпевшей поглощение в абсорбенте; I_0 — интенсивность аналитической линии, прошедшей через пустую кюветку; m — вес абсорбента в г, s — площадь абсорбента в см.

Все используемые в работе кюветки имели равную площадь. Материал в кюветке должен быть распределен равномерно, так чтобы отношение веса всего абсорбента к весу объема облучаемого участка равнялось отношению соответствующих площадей. Это условие наилучшим образом выполняется, если площадь абсорбента равна или близка к площади облучаемого участка. Из этих соображений площадь кюветок была взята равной 1,1 × 0,5 см. Толщина их равнялась 1 мм.

Точность определения массовых коэффициентов поглощения выяснилась на препаратах известного состава и химических соединениях. Испытывалось поглощение K_{α_1}-линий иттрия, циркония, ниобия и молибдена. Во всех случаях результаты параллельных определений (не менее трех для одного препарата) обнаруживали разброс, характеризуемый средней относительной ошибкой $1{,}5 \div 2\%$. Найденные из опытов средние значения коэффициентов поглощения отличались от расчетных на $2 \div 3\%$.

Описанная методика позволяет за 2—3 часа работы провести до 20—25 определений коэффициентов поглощения аналитической линии в анализируемом материале.

Определение циркония

Первичное излучение получалось от рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом, работающей при напряжении 40±0,5 kV, генерируемом аппаратом ВС-50-50 при силе тока 15 mA. Аналитической служила K_{α_1}-линия Zr ($\lambda = 784{,}3$ X) в первом порядке отражения. Определения проводились в рудах и продуктах их технологической переработки. Результаты определения циркония в этих материалах и данные, полученные другими методами анализа ($\mu^0_{mi} = 16{,}4$ см^{2}г$^{-1}$), приведены в таблице.

Результаты определения цирконая

№ проб	μ^x_{mi}, см^{2}г$^{-1}$	C_{ZrO_2}, %				Расхождение $\Delta C/C_0$, %	
		C_i	C_x	C_0		с химическим анализом	с оптическим спектральным анализом
				химический анализ *	оптический спектральный анализ**		
1	15,4	68,0	64	62,0	—	3,2	
2	11,0	3,60	2,42	2,50	—	3,2	
12	9,30	0,65	0,37	0,38	—	2,6	
63	5,86	0,098	0,035	—	0,038		7,9
51	5,86	0,28	0,10	—	0,097		3,1
46	5,1	0,21	0,065	—	0,060		8,3

---

* Точность химических определений характеризовалась средней относительной ошибкой в $3 \div 4\%$.

** Точность оптических спектральных определений характеризовалась средней относительной ошибкой в $6 \div 7\%$.

Многочисленные опыты, поставленные с целью выяснения точности определений циркония описанным выше методом, показали, что расхождение найденных концентраций C_x с истинными (расчетными) равно в среднем 3,8%. Такой же величиной характеризуется и среднее расхождение с данными химического анализа. Расхождение с результатами спектрального оптического анализа в среднем равно $5 \div 6\%$.

Опыты, проведенные для определения чувствительности методики показали, что для проб с массовым коэффициентом поглощения от 5 до $25 \div 30$ см^2 г$^{-1}$ она равна, соответственно, $0{,}03 \div 0{,}10\%$. Чувствительность определялась такой концентрацией, которая обеспечивала скорость счета для аналитической линии, превышающую фон на $40 \div 50\%$. Точность определений на границе чувствительности при времени счета 10 мин. характеризовалась средней относительной ошибкой 10%. За рабочий день можно провести 15—20 определений.

В период освоения описанной методики было проведено около 1000 определений циркония в разнообразных материалах. Часть этих определений контролировалась спектральным оптическим анализом. В редких случаях расхождение сравниваемых результатов превышало $13 \div 15\%$ и в среднем равнялось $5 \div 6\%$. Такие же результаты получены нами и при определении в рудах и продуктах их переработки иттрия, ниобия и молибдена.

Выводы

1. Для «толстых» излучателей, для случая, когда отсутствует избирательное возбуждение, получена формула интенсивности линии вторичного спектра, возбужденного неоднородным излучением. Формула устанавливает зависимость интенсивности линии от напряжения на рентгеновской трубке и от состава излучателей, которая хорошо подтверждается экспериментом.

2. Исследован вопрос о возможности использования при расчете интенсивностей линии вторичного спектра некоторой средневзвешенной (эффективной) длины волны. Полученные для элементов от $_{26}$Fe до $_{47}$Ag результаты показывают, что в зависимости от состава излучателей эта длина волны меняется в широких пределах. Без учета этого изменения ошибки расчета могут достигать $12 \div 20\%$ от определяемой величины интенсивности.

3. Исследование способа внешнего стандарта показало, что концентрация определяемого элемента в пробе сложного состава равна концентрации, найденной по аналитическому графику, умноженной на отношение массовых коэффициентов поглощения аналитической линии в пробе и стандарте.

4. Предложен новый прием ведения анализа по способу внешнего стандарта, который требует предварительного определения массовых коэффициентов поглощения проб. Ограничением способа является требование отсутствия в пробах элементов, обусловливающих эффект избирательного возбуждения.

5. Испытание и освоение предложенного приема анализа при определении иттрия, циркония, ниобия и молибдена дало положительные результаты. При точности определений 5÷10% от искомой величины и чувствительности 0,03÷0,10% (в пересчете на окислы) производительность анализа составляет 15—20 определений за рабочий день.

Иркутский гос. институт
редких металлов

Цитированная литература

1. Блохин М. А., Методы рентгено-спектральных исследований.— Физматгиз, 1959.
2. Gillam E., Heal H. T., Brit. J. Appl. Phys., 3, 353 (1952).
3. Scherman I., Spectrochimica Acta, 7, 283 (195).
4. Блохин М. А., Физика рентгеновых лучей. — ГИТТЛ, 1953.
5. Блохин М. А., Диссертация — М., 1951.

Материалы VIII Совещания по люминесценции
(Молекулярная люминесценция и люминесцентный анализ)
(Минск, 19—24 октября 1959 г.)

В № 5 и 6 публикуется часть материалов VIII Совещания по люминесценции. Остальные материалы по молекулярной люминесценции публикуются в «Успехах физических наук» и в «Оптике и спектроскопии», а по люминесцентному анализу—в отдельном сборнике «Люминесцентный анализ», Изд. АН БССР, 1960 г.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. Л. ЛЕВШИН

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

Последнее совещание по молекулярной люминесценции состоялось в феврале 1958 г.; после него прошло более полутора лет. Несмотря на это, число опубликованных работ советских авторов, появившихся в печати в промежутке между двумя совещаниями, очень велико. Они охватывают всю область молекулярной люминесценции. За это время были проведены серьезные теоретические исследования, новые важные экспериментальные работы, а также работы по применению молекулярной люминесценции в разнообразных областях народного хозяйства.

На настоящем совещании предстоит заслушать свыше ста сообщений. Сказанное позволяет констатировать значительные успехи в изучении люминесценции в Советском Союзе и дальнейшее развитие ее применений.

Наше совещание посвящено свечению молекул. Иначе говоря, мы, следуя уже установившейся традиции, отказываемся от рассмотрения свечения кристаллофосфоров. Такая традиция имеет практическое основание, поскольку на одном совещании нельзя охватить всех многочисленных и разнообразных работ по люминесценции; но еще важнее принципиальная причина, коренящаяся в глубоком различии механизмов свечения кристаллофосфоров и свечения молекул.

В то же время мне кажется полезным сказать несколько слов о содержании исследований по молекулярной люминесценции и молекулярной спектроскопии; о глубокой связи этих двух областей физической оптики и об их специфике. В самых первых работах по молекулярной люминесценции в Советском Союзе основное внимание исследователей —С.И.Вавилова и других — было обращено на изучение энергетики процессов люминесценции: изучение выхода свечения, различных процессов гашения люминесценции, распределения энергии в спектрах люминесценции, изучение кинетики процессов миграции и преобразования энергии возбуждения. Эти процессы, связанные с переносом и трансформацией энергии, требовали для своего разъяснения исследований не только самого свечения, но и других свойств вещества, например поглощения, а также процессов, конкурирующих с люминесценцией в использовании энергии возбуждения: превращения энергии возбуждения в тепло, фотохимических превращений, диссоциации и ионизации.

Таким образом, люминесценция, оставаясь ведущим звеном в проводимых исследованиях, по сути дела являлась поводом для всестороннего изучения переноса и трансформации энергии в веществе.

Эта специфичность работ по люминесценции в последнее время нашла свое отражение в содержании научных конференций; такова, например, конференция по переносу и трансформации световой энергии, проведенная в 1958 г. в Париже.

Превалирующее значение изучения энергетики в работах по молекулярной люминесценции существенным образом, по крайней мере в прежнее время, отличало эти работы от исследований по спектроскопии молекул, ставивших своей целью прежде всего изучение частотных характеристик и структур спектров поглощения и излучения молекул.

В последнее время наблюдается сближение обеих этих областей. С одной стороны, в работах по люминесценции для изучения размена энергии возбуждения необходимо точное знание структуры поглощающих и излучающих центров, развивающихся в них колебаний и вероятностей переходов между отдельными состояниями молекул; с другой стороны, развитие молекулярной спектроскопии привело к широкому изучению интенсивностей в спектрах и к рассмотрению колебаний молекул, проявляющихся в спектрах люминесценции.

Происходит также сближение объектов исследования: в то время как молекулярная спектроскопия по мере своего развития переходит к исследованию все более сложных молекул, в работах по молекулярной люминесценции после изучения основных явлений люминесценции на весьма сложных молекулах теперь для детального изучения механизмов процесса преобразования энергии зачастую используются простые молекулы. Таким образом, оставаясь специфическими по содержанию, приемам исследования и приложениям, эти две области физической оптики в последнее время вошли в тесное соприкосновение, в ряде случаев решая общие задачи. Нельзя не приветствовать этого процесса сближения, помогающего глубже изучать взаимодействие света и вещества.

Перехожу к краткому обзору развития работ по молекулярной люминесценции в Советском Союзе за последние полтора года.

За истекший период продолжалась разработка принципиальных вопросов о связи люминесценции с рассеянием света и температурным излучением. Уточнялись вопросы о теоретически возможных значениях выхода люминесценции. Весьма интенсивно разрабатывался вопрос о трансформации энергии внутри молекул в связи с различным характером строения молекул и различной величиной связи между электронными движениями и колебаниями атомных ядер, о взаимодействии света с гармоническим осциллятором и др. В работах этого направления особенно большое участие приняли М. А. Ельяшевич, Б. С. Непорент и Б. И. Степанов.

Б. И. Степановым был поставлен и другой вопрос принципиального значения — о связи спектров люминесценции со спектрами температурного излучения и о возможности получения контуров полос свечения из общих соображений. Одна из работ этого направления будет заслушана на настоящем совещании.

Наибольшее число работ было посвящено вопросу межмолекулярного переноса энергии резонансным путем, а также вопросам миграции энергии при помощи экситонов. Получила дальнейшее развитие теория тушения посторонними примесями: Б. Я. Свешниковым и его сотрудниками выяснена роль диффузии и исследована деполяризация свечения при миграции энергии. В работах ряда авторов была подчеркнута роль миграции энергии от возбужденных мономеров к сложным нелюминесцентным димерам, приводящая к тушению люминесценции.

Новый случай молекулярного резонанса между триплетными уровнями, приводящий к сенсибилизированной длительной люминесценции, а также внутримолекулярный перенос энергии по триплетным уровням сложных молекул были изучены А. Н. Терениным и В. Л. Ермолаевым.

Проводилось широкое изучение экситонных процессов. В. М. Аграновичем и другими авторами теоретически рассмотрен вопрос о длине свободного пробега и захвате экситонов в молекулярных кристаллах. В работах Н. Д. Жевандрова было экспериментально обнаружено существенно различное действие свободных и связанных экситонов и проведено разделение этих процессов.

В работах А. Н. Севченко, Г. П. Гуриновича и А. М. Саржевского была установлена зеркальная симметрия поляризационных спектров. В ряде работ П. П. Феофилов развивал далее свои исследования природы и ориентации люминесцентных центров в кристаллах кубической системы поляризационными методами.

Подробному изучению в работах Н. Г. Бахшиева, В. В. Зелинского и других было подвергнуто влияние среды и структуры органических молекул на их свечение.

Большое число исследований было посвящено изучению свечения органических сцинтилляторов под действием α- и γ- лучей и электронов; особенно подробно в работах М. Д. Галанина и его сотрудников изучался вопрос о выходе свечения под действием ионизирующих радиаций и причинах малого выхода этого рода свечений.

Было уделено большое внимание детальному исследованию частот и интенсивностей спектров абсорбции и люминесценции ароматических соединений при температурах жидкого водорода; работы эти проводились А. Ф. Прихотько и ее школой в Украинской Академии наук.

Э. В. Шпольским и его сотрудниками детально изучено развитие тонкой структуры спектров этого класса соединений в замороженных растворах в предельных углеводородах. Интересные исследования структуры спектров антрацена и его производных в различных растворителях выполнены А. С. Черкасовым. В работах А. Н. Севченко, Л. В. Володько и Д. С. Умрейко исследованы и интерпретированы спектры ураниловых соединений.

В лабораториях Киевского университета А. А. Шишловским и М. У. Белым изучаются люминесценция и абсорбция растворов неорганических соединений.

Важные результаты были получены по изучению свечения хлорофилла. Эти исследования с успехом проводились А. Н. Терениным, А. А. Красновским, А. В. Карякиным и В. Б. Евстигнеевым, а также в многочисленных работах Белорусской Академии наук и Г. Н. Годневым, А. Н. Севченко, Л. А. Кравцовым и др.

Свечение паров и газов и передача энергии при столкновении молекул в газовой среде освещаются на нашем совещании всего в пяти докладах (С. О. Мирумянца и Б. С. Непорента, В. П. Клочкова, Н. А. Борисевича и В. А. Толкачева, П. А. Апанасевича и Г. С. Круглика, Н. А. Борисевича и В. В. Грузинского), что, конечно, не соответствует важности этих вопросов.

В Советском Союзе еще в самой начальной стадии изучения люминесценции были проведены классические исследования А. Н. Теренина об оптическом возбуждении паров; тогда же А. А. Шишловским было выполнено обширное исследование свечения паров антрацена. С тех пор работы по свечению паров ведутся главным образом в лаборатории Б. С. Непорента, а в последнее время Н. А. Борисевичем в Белорусской Академии наук. Эти исследования представляют очень большой интерес, но мне кажется, что их все же недостаточно. Изучение свечения в газовой фазе позволяет решать вопрос о влиянии среды, а также рассмотреть взаимодействие молекул и перенос энергии между ними в наиболее простой обстановке. Поэтому хочется пожелать значительного развития исследований свечения паров и газов как при возбуждении светом, так и при возбуждении быстрыми частицами.

Уже на прошлом совещании по молекулярной люминесценции можно было отметить прочное внедрение методов люминесцентного анализа в технику, биологию, медицину и другие области науки и народного хозяйства. Эти работы сильно продвинулись за последние два года. Особенно следует отметить развитие работ в области биологии, где, благодаря инициативе и настойчивости М. Н. Мейселя, достигнуто широкое внедрение люминесцентной микроскопии: при помощи люминесценции проведено большое число исследований микроорганизмов и вирусов и процессов изменения тканей при различных заболеваниях.

Особенно большое развитие при решении различных важных практических задач в области медицины люминесцентный анализ получил в работах А. В. Карякина.

Следует отметить значительные успехи применения люминесцентного анализа при определении загрязнений в веществах высокой чистоты. Рядом авторов разработаны методики определения теллура, тория, индия и других элементов по их взаимодействию с люминесцентными красителями и другими сложными органическими люминофорами. Е. А. Божевольновым был рассмотрен вопрос о связи безызлучательных переходов во внутрикомплексных соединениях с некомпланарным расположением частей молекул; эти представления позволили ему найти новые люминесцентные реактивы для определения алюминия и галлия. Разрабатывался и другой способ обнаружения незначительных примесей в неорганических веществах путем приготовления кристаллофосфоров. Таким образом был, например, найден метод анализа сурьмы.

В. К. Матвеевым синтезирован новый органолюминофор — люмоген оранжево-красный, цвет свечения которого позволил применить люминесцентную дефектоскопию в электровакуумной промышленности для обнаружения мест течи в стенках стеклянных изделий. Новый метод проще, а в некоторых случаях и чувствительнее обычных методов масс-спектрометрии.

Из числа технических применений следует отметить также дальнейшее развитие В. К. Матвеевым и В. В. Патрикеевым метода изучения песчаных наносов при строительстве гидротехнических сооружений с помощью песка, окрашенного люминесцентными веществами. За последние годы метод получил исключительно широкое применение как в СССР, так и за рубежом.

Перечисленные работы в значительной мере найдут свое отражение в докладах на настоящем совещании. На пленарных заседаниях будут рассмотрены вопросы, имеющие общее значение; более частные вопросы, методические вопросы и многочисленные новые применения люминесценции и люминесцентного анализа найдут свое освещение на секционных заседаниях.

Можно не сомневаться, что рассмотрение представленных докладов столь многочисленной аудиторией специалистов и дискуссии по докладам принесут немалую пользу для дальнейшего развития изучения люминесценции.

Желаю VIII Совещанию по люминесценции успешной работы.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. Л. ЕРМОЛАЕВ, И. П. КОТЛЯР и К. К. СВИТАШЕВ

ВНУТРЕННЯЯ КОНВЕРСИЯ С ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО НА ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЙ УРОВЕНЬ В ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА

Предполагается, что триплетное состояние сложных органических молекул участвует во многих важных фотохимических реакциях [1]; поэтому изучение процессов его заселения является весьма актуальной задачей. Одним из необходимых этапов в исследовании процесса внутренней конверсии в триплетное состояние является измерение отношения квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции органических молекул в твердых растворах при низкой температуре [2]. Измерению указанного отношения и посвящена данная работа. Перед изложением экспериментального материала мы приведем некоторые соображения о механизме процесса внутренней конверсии.

Обычно считают, что переход в триплетное состояние осуществляется в точке пересечения потенциальных гиперповерхностей флуоресцентного и триплетного состояний молекулы. Однако к объяснению внутренней конверсии в триплетное состояние можно подойти и с других позиций.

В 1956 г. в маленькой заметке Франк и Шпонер [3] предложили процессы быстрой безызлучательной конверсии сложной молекулы из верхних возбужденных состояний в нижнее интерпретировать как явление внутримолекулярного безызлучательного переноса энергии, аналогичного межмолекулярному процессу безызлучательного резонансного переноса энергии, наблюдающегося в хорошо известных явлениях концентрационной деполяризации или сенсибилизованной флуоресценции. Поскольку в сложных молекулах за весьма редкими исключениями всегда имеется перекрытие полос, зеркально симметричных второй или третьей полосе поглощения (т. е. соответствующих не наблюдаемому на опыте спектру излучения со второго или третьего возбужденного электронного уровня), с первой или второй электронными полосами поглощения, то условие, необходимое для такого процесса, соблюдено. В отличие от случаев сенсибилизованной флуоресценции органических соединений, где осцилляторы донора и акцептора энергии разделены в пространстве, из-за чего взаимодействие весьма незначительно, в данном случае оба осциллятора совмещены; поэтому процесс должен протекать с весьма большой эффективностью. Появляющийся при этом избыток колебательной энергии быстро передается окружающей среде или оптически неактивным колебаниям молекулы. Указанный процесс, приводящий к быстрому переходу части энергии электронного возбуждения в колебательную, не может иметь места для перехода из нижнего возбужденного состояния в основное, поскольку в этом случае отсутствует перекрытие спектров излучения и поглощения,что приводит к возможности излучения люминесценции.

Аналогичный процесс будет происходить также при возбуждении на высшие триплетные уровни органической молекулы. Франк и Шпонер [3] не различают механизмы переходов с высоких синглетных и высоких триплетных уровней ароматических молекул на низшие возбужденные уровни той же мультиплетности.

Нам кажется, однако, что механизм конверсии с высоких синглетных и высоких триплетных уровней на нижние различен. В случае переходов между синглетными уровнями и, следовательно, взаимодействия разрешенных электронных переходов наиболее вероятно индуктивное взаимодействие, аналогичное случаю межмолекулярных резонансных взаимодействий [4]. С другой стороны, в случае конверсии по триплетным уровням должен иметь место обменно-резонансный механизм взаимодействия, так как индуктивное взаимодействие между соответствующими переходами слабо из-за их запрещенности. Обменно-резонансный характер взаимодействий между двумя молекулами, приводящих к безызлучательному переносу энергии с возбуждением триплетного уровня, был показан ранее Терениным и одним из авторов [5].

Перейдем к тому, как можно с этой точки зрения представить процесс конверсии с нижнего синглетного возбужденного уровня на триплетный. Как известно, запрещенные интеркомбинационные переходы в атомах и молекулах происходят благодаря слабому спин-орбитальному взаимодействию. Спин-орбитальное взаимодействие в молекуле приводит к тому, что в синглетном состоянии молекулы проявляется примесь триплетного, и наоборот. Модельно можно это представить таким образом, что имеется определенная (в большинстве случаев весьма малая) вероятность для молекулы, находящейся в синглетном возбужденном состоянии, перейти в состояние той же энергии, но с конфигурацией одного из триплетных уровней (T_i). Из состояния T_i молекула быстро перейдет в нижнее триплетное состояние по указанному выше обменно-резонансному механизму. Таким образом, вероятность внутренней конверсии r из флуоресцентного состояния в фосфоресцентное равна произведению вероятности осуществления промежуточного состояния T_i, определяемой спин-орбитальным взаимодействием, на вероятность безызлучательного перехода из этого состояния в нижнее триплетное, зависящую от перекрытия соответствующих спектров излучения и поглощения. Вероятность излучательного перехода, соответствующего фосфоресценции, также можно представить в виде произведения двух вероятностей: доли синглетного состояния в нижнем триплетном и вероятности излучательного перехода из этого состояния в основное. Величина спин-орбитального взаимодействия в большинстве случаев одного порядка во флуоресцентном и фосфоресцентном состояниях молекулы. Следовательно, различие в вероятностях внутренней конверсии $S^* \to T$ и излучения фосфоресценции, достигающее $10^6 \div 10^9$ раз, обусловлено значительно большей вероятностью безызлучательного резонансного перехода в молекуле по сравнению с излучательным.

В экспериментальной части работы мы рассмотрим влияние некоторых факторов на величину спин-орбитального взаимодействия и, следовательно, на вероятность внутренней конверсии молекулы в триплетное состояние. Сначала рассмотрим влияние введения в молекулу тяжелого атома. Этому вопросу в литературе посвящен ряд работ [6], в которых в основном получены качественные результаты. Мы исследовали отношение квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции в ряду 1-производных нафталина — объектов, оказавшихся очень удобными для количественного сравнения влияния фтора, хлора, брома и йода. Приводим результаты наших измерений в таблице.

Из таблицы видно, что отношение квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции в ряду фтор-, хлор-, бром- и йоднафталина очень быстро растет, причем увеличение этого отношения (графа 2) происходит быстрее, чем рост вероятности излучения фосфоресценции, оцениваемой по ее времени жизни (графа 5). Поскольку вероятность излучения флуоресценции в указанном ряду галогенпроизводных нафталина остается приблизительно постоянной, то более быстрый рост выхода фосфоресценции по сравнению с увеличением вероятности излучения фосфоресценции свидетельствует о более сильном взаимодействии атома галогена с π-облаком

Отношение квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции некоторых 1-производных нафталина в растворах при —196°*

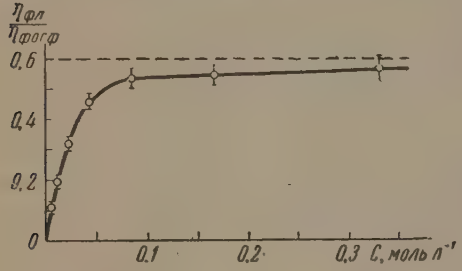
Соединение	$\frac{\eta_{фосф}}{\eta_{фл}}$		$\eta_{сум}$	$\frac{1}{\tau_{фосф}}$, сек$^{-1}$	r, сек$^{-1}$
	сп. + эф.	п. э.	сп. + эф.		
1	2	3	4	5	6
Нафталин	0,093±0,006	0,064±0,004	0,60	0,43	$(1\div8)\cdot10^5$
1-Фторнафталин	0,068±0,004	—	0,90	0,66	$(2\div5)\cdot10^5$
1-Хлорнафталин	5,2±0,5	—	0,36	3,4	$(1\div5)\cdot10^7$
1-Бромнафталин	160±20	190±25	0,27	50	$(5\div20)\cdot10^8$
1-Йоднафталин	>1000	—	0,38	500	$>3\cdot10^9$
1-Метилнафталин	0,053±0,002	—	0,89	0,48	$(1\div5)\cdot10^5$
1-Оксинафталин	0,047±0,002	0,056±0,004	0,80	0,52	$(1\div10)\cdot10^5$
1-Нафтальдегид	>200	—	0,02	12	—
1-Нитронафталин	>1000	—	0,08	20	—
Хинолин	1,9±0,1	>100	0,29	0,73	—

---

* Экспериментальная методика описана в работе [7]; сп. + эф. — смесь спирта с эфиром (2:1); п. э. — петролейный эфир.

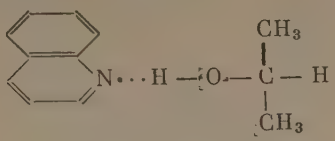
нафталинового ядра в возбужденном синглетном состоянии по сравнению с триплетным. Ряд заместителей (таких как CH_3—, HO — и F —) весьма слабо изменяют выход и длительность фосфоресценции. Причины увеличения относительного выхода фосфоресценции при введении альдегидных и кетонных групп уже обсуждались в работе Теренина и одного из авторов [8]. Возможно, что сходное действие обнаруживает и нитрогруппа. Вероятность внутренней конверсии в триплетное состояние сильно увеличивается при переходе от нафталина к его гетероаналогу — хинолину.

В графе 6 таблицы приведена количественная оценка минимальной (когда все тушение предполагается происходящим на флуоресцентном уровне) и максимальной (все тушение на триплетном уровне) величины вероятности внутренней конверсии в триплетное состояние. Переход от полярного растворителя (сп. + эф.) к неполярному (п.э.) не привел к заметному изменению отношения квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции во всех исследованных случаях, исключая хинолин (см. графы 2 и 3 таблицы). В п.э. у хинолина совсем исчезает флуоресценция и остается только фосфоресценция.



Зависимость отношения квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции хинолина в п. э. при —196° от концентрации изопропилового спирта

Изменение вероятности внутренней конверсии из флуоресцентного в фосфоресцентное состояние в хинолине при переходе от сп. + эф. к п.э. приписывается нами наличию в первом случае водородной связи между атомом азота хинолина и HO-группой спирта и ее отсутствию во втором случае. Для проверки этого предположения было исследовано влияние различных полярных молекул на люминесценцию хинолина в п.э. Ряд полярных молекул, таких как пиридин, диэтиловый эфир, диэтиламин и формамид, не влияют на люминесценцию хинолина в п. э. Сильное влияние на нее оказывают только молекулы, обладающие свойствами кислот, в частности спирты. Для появления флуоресценции хинолина с максимальным выходом, имеющим место в спирту, достаточно добавить в п. э. 1÷2% спирта. Зависимость отношения выхода флуоресценции к фосфоресценции для хинолина в п. э. от концентрации изопропилового спирта представлена на рисунке. Очевидно, что указанный ход зависимости свидетельствует об образовании комплексов между молекулами спирта и хинолина:



Выводы

1. Процесс внутренней конверсии органической молекулы из флуоресцентного в фосфоресцентное состояние можно трактовать как внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения, идущий по обменно-резонансному механизму.

2. Вероятность внутренней конверсии в производных нафталина сильно увеличивается при замещении водорода на атомы хлора, брома и йода, причем изменение спин-орбитального взаимодействия молекулы во флуоресцентном состоянии, приводящее к увеличению вероятности внутренней конверсии, больше, чем соответствующее изменение спин-орбитального взаимодействия в триплетном состоянии. Спин-орбитальное взаимодействие в этом случае не изменяется заметно при переходе от полярного растворителя к неполярному.

3. По сравнению с нафталином сильно возрастает величина спин-орбитальной связи в флуоресцентном состоянии у гетероаналога нафталина — хинолина, включающего атом азота. Спин-орбитальная связь уменьшается, когда атом азота хинолина вступает в водородную связь, что указывает на существенную роль, которую в спин-орбитальном взаимодействии в флуоресцентном состоянии играют несвязанные электроны атома азота.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность А. Н. Теренину, под руководством которого проводилась данная работа.

Цитированная литература

1. Теренин А. Н., Фотохимия красителей и родственных органических соединений.— Изд. АН СССР, 1947; Oster G., Adelman A. H., J. Amer. Chem. Soc., 78, 913, 3977 (1956); Теренин А. Н., Фотохимия хлорофилла и фотосинтез. VI. Баховские чтения.— Изд. АН СССР, 1951; Franck J., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 44, 941 (1958).
2. Свешников Б. Я., Диссертация.— Физ. ин-т АН СССР, М., 1951.
3. Franck J., Sponer H., J. Chem. Phys., 25, 172 (1956).
4. Галанин М. Д., Диссертация.—Физ. ин-т АН СССР, М., 1955; Förster Th., Ann. phys., 2, 55 (1948); Dexter D. L., J. Chem. Phys., 21, 836 (1953).
5. Ермолаев В. Л., Теренин А. Н., J. chim. phys., 55, 698 (1958); Ермолаев В. Л., Оптика и спектроскопия, 6, 642 (1959).
6. Yuster P., Weissman S. I., J. Chem. Phys., 17, 1182 (1949); Kasha M., Disc. Faraday Soc., № 9, 14 (1950); Gilmore E. H., Gibson G. E., McClure D. S., J. Chem. Phys., 20, 829 (1952); 23, 399 (1955); Зелинский В. В., Колобков В. П., Оптика и спектроскопия, 1, 560 (1956); Clementi E., Kasha M., J. Chem. Phys., 26, 956 (1957).
7. Ермолаев В. Л., Свиташев К. К., Оптика и спектроскопия, 7, 664 (1959).
8. Ермолаев В. Л., Теренин А Н., Успехи физ. наук, 71, 137 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. М. САМСОН

СВЕЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВА С ПРОИЗВОЛЬНЫМИ ПОЛОСАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ В ОБЪЕМАХ КОНЕЧНЫХ РАЗМЕРОВ

1. Исследование резонансного свечения объемов конечных размеров [1] можно рассматривать как первый этап в решении более общей задачи — распространения света в веществе с произвольно перекрывающимися полосами поглощения и испускания. В настоящем сообщении рассматривается применимость к данному случаю результатов теории по распространению резонансного излучения и свечение бесконечно толстого слоя. Обе эти задачи существенны для исследования вещества с произвольными полосами поглощения и испускания в объемах конечных размеров.

2. Влияние вторичных процессов поглощения и испускания на характеристики излучения можно исследовать на основе уравнения [2, 3]:

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_0} + \frac{1}{4\pi\tau_0}\int\limits_V \frac{n_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|^2}\,dV\int\limits_0^\infty \gamma(\nu)\,\varepsilon(\nu)\,\varkappa(\nu)\,e^{-\varkappa(\nu)|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}d\nu + F(\mathbf{r}_0,\ t), \quad (1)$$

где n_2 — плотность испускающх частиц; τ_0 — длительность свечения элементарного объема; ν — частота; $\mathbf{r}_0$ — координаты исследуемой точки объема V; $\varepsilon(\nu)$ — полоса испускания $\left(\int \varepsilon(\nu)\,d\nu = 1\right)$; $\varkappa(\nu)$ — коэффициент поглощения; $\gamma(\nu)$ — квантовый выход.

Свободным членом определяется плотность испускающих частиц, возбужденных без участия вторичных процессов поглощения и испускания. Уравнение (1) написано без учета вынужденного испускания и справедливо, когда полоса испускания $\varepsilon(\nu)$ и длительность τ_0 не зависят от частоты возбуждающего света.

Анализ показывает [4], что уравнение (1) можно свести к соответствующему уравнению для резонансного излучения [5], если вместо $\gamma(\nu)$ и $\varkappa(\nu)$ ввести значения:

$$k_{\text{эф}} = \frac{\int\limits_0^\infty \gamma(\nu)\,\varepsilon(\nu)\,\varkappa^2(\nu)\,d\nu}{\int\limits_0^\infty \gamma(\nu)\,\varepsilon(\nu)\,\varkappa(\nu)\,d\nu}, \qquad \gamma_{\text{эф}} = \frac{\left[\int\limits_0^\infty \gamma(\nu)\,\varepsilon(\nu)\,\varkappa(\nu)\,d\nu\right]^2}{\int\limits_0^\infty \gamma(\nu)\,\varepsilon(\nu)\,\varkappa^2(\nu)\,d\nu}. \quad (2)$$

Введение этих постоянных эффективно для сравнительно небольших объемов (оптическая толщина в максимуме полосы испускания порядка двух — трех единиц) и в случае, когда возбужденные частицы сосредоточены в сравнительно небольшой части объема. Если возбужденные частицы распределены относительно равномерно по большому объему, то лучшие результаты должны получаться при замене $\gamma(\nu)$ и $\varkappa(\nu)$ на постоянные:

$$\gamma_0 = \int\limits_0^\infty \gamma(\nu)\,\varepsilon(\nu)\,d\nu, \quad k'_{\text{эф}} = \frac{1}{\gamma_0}\int\limits_0^\infty \gamma(\nu)\,\varepsilon(\nu)\,\varkappa(\nu)\,d\nu, \quad (3)$$

где γ_0 — выход элементарного объема при возбуждении его излучением, по спектральному составу совпадающему с планковским. Введение в интегральное уравнение $\gamma_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$ дает несколько заниженные результаты (для больших объемов), а γ_0 и $k'_{\text{эф}}$ — завышенные (для малых объемов). Поэтому целесообразно иногда заменить $\gamma(\nu)$ и $\varkappa(\nu)$ некоторыми средними значениями, соответственно: $\gamma_{\text{эф}}$ и γ_0, $k_{\text{эф}}$ и $k'_{\text{эф}}$.

3. Если изучается излучение, выходящее из бесконечно толстого слоя, то сведение этой задачи к резонансному случаю можно осуществить при введении только одного параметра, зависящего от свойств среды и условий облучения. В работах [3, 6] показано, что интенсивность излучения (в квантах), выходящего из слоя при стационарном режиме, можно выразить при помощи вспомогательной функции φ:

$$I^{\text{ст}}\left(\frac{\cos\theta}{b(\nu_1)},\ \frac{\cos\theta'}{b(\nu)}\right) = \frac{\gamma(\nu_1)}{4\pi} I_{\nu_1}(\theta)\cos\theta\,\frac{\varepsilon(\nu)}{b(\nu)}\,\frac{\varphi(\cos\theta\,/\,b(\nu_1))\,\varphi(\cos\theta'\,/\,b(\nu))}{\cos\theta\,/\,b(\nu_1) + \cos\theta'\,/\,b(\nu)}, \qquad (4)$$

где $b(\nu)$ — форма полосы поглощения, приведенная к единице в максимуме полосы испускания ν_0*; θ и θ' — углы падения и наблюдения; $I_{\nu_1}(\theta)$ — интенсивность внешнего излучения; ν_1 и ν — частоты падающего и наблюдаемого излучения.

Вспомогательная функция $\varphi\left(\frac{\cos\theta}{b(\nu_1)}\right)$, пропорциональная плотности испускающих частиц на границе слоя, в общем случае определяется из следующего уравнения:

$$\varphi(x) = 1 + \frac{1}{2}\varphi(x)\,x\int_0^\infty \gamma(\nu)\,\varepsilon(\nu)\,b(\nu)\,d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\varphi(y)}{x+y}\,dy, \qquad (5)$$

где

$$x = \cos\theta\,/\,b(\nu_1); \quad y = \cos\theta'\,/\,b(\nu).$$

Зная φ, можно найти не только интенсивности излучения при стационарном режиме, но и форму полосы, выход, коэффициенты «отражения» и «пропускания» и т. д. Если известен аналитический вид φ, то можно получить также интенсивность при нестационарном режиме и определить средние длительности свечения в зависимости от свойств среды и условий эксперимента. Однако получить строгое решение (5) в конечном виде затруднительно.

Уравнение (5), как и уравнение (1), переходит в соответствующее уравнение для резонансного случая, если положить $\varepsilon(\nu) = \delta(\nu - \nu_0)$ либо $b(\nu) = 1$. Предположим, что и в остальных случаях

$$\varphi(x) \approx \varphi^{\text{рез}}(x,\ \gamma_{\text{эф}}). \qquad (6)$$

Разлагая левую и правую части (6) в ряд по порядкам излучения (по степеням γ) и сравнивая первые члены разложения, находим:

$$\gamma_{\text{эф}}(x) = \frac{\int_0^\infty \gamma(\nu)\,\varepsilon(\nu)\,b(\nu)\ln\left(1 + \frac{1}{x b(\nu)}\right)d\nu}{\ln\left(1 + \frac{1}{x}\right)} = \gamma_0\alpha(x). \qquad (7)$$

Таким образом, при известных $\varphi^{\text{рез}}$ легко найти $\varphi(x)$. Расчеты, проведенные для допплеровской формы линии испускания и поглощения, показывают хорошее согласие с результатами строгого расчета.

4. Рассмотренный метод определения $\varphi(x)$ удобен, когда имеются таблицы $\varphi^{\text{рез}}$ или не требуется знания $\varphi(x)$ в конечном виде. Для расчета,

---

* Такая нормировка $\varkappa(\nu)$ нами принята для упрощения изложения.

например, нестационарного свечения [7, 8] нужна аналитическая зависимость φ от выхода γ_0. В работе [9] для $\varphi^{\text{рез}}$ получено простое выражение. Если заменить в этом выражении γ на $\gamma_{\text{эф}}(x)$, то получим формулу для случая произвольно перекрывающихся полос поглощения и испускания:

$$\varphi(x) \approx \frac{1+2x}{1+2x\sqrt{1-\gamma_{\text{эф}}(x)}}. \tag{8}$$

В таблице в графах I, II и III приведены данные $\varphi(x)$ для допплеровских форм линий, представляющие, соответственно, точные значения, рассчитанные по формулам (6) — (7), и рассчитанные по формуле (8).

Значения $\varphi(x)$

x	$\gamma_0 = 0,4$			$\gamma_c = 0.7$			$\gamma_0 = 1,0$	
	I	II	III	I	II	III	II	III
0,2	1,07	1,07	1,05	1,14	1,13	1,11	1,23	1,19
0,6	1,12	1,12	1,11	1,27	1,26	1,24	1,51	1,48
1,0	1,15	1,15	1,14	1,35	1,34	1,32	1,73	1,71
3,0	1,21	1,21	1,21	1,53	1,52	1,52	2,46	2,50
5,0	1,24	1,24	1,23	1,60	1,60	1,60	3,00	3,05
7,0	1,25	1,25	1,25	1,64	1,64	1,64	3,50	3,51
10,0	1,26	1,26	1,26	1,68	1,68	1,68	—	4,04
∞	1,29	1,29	1,29	1,83	1,83	1,83	∞	∞

Видно, что во всех случаях получаются близкие друг другу величины. При увеличении x значения граф I—III стремятся к

$$\varphi(\infty) = 1/\sqrt{1-\gamma_0}, \tag{9}$$

совпадающей с соответствующей строгой величиной.

5. При помощи найденной таким образом φ можно решить ряд вопросов свечения бесконечно толстого слоя в стационарных и нестационарных условиях. Для примера рассмотрим спектральную зависимость излучения, выходящего из среды при стационарном режиме, когда полосы испускания и поглощения имеют гауссову форму. На рисунке представлены значения интенсивностей для разных частот наблюдения

$$\omega \left(\omega = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right),$$

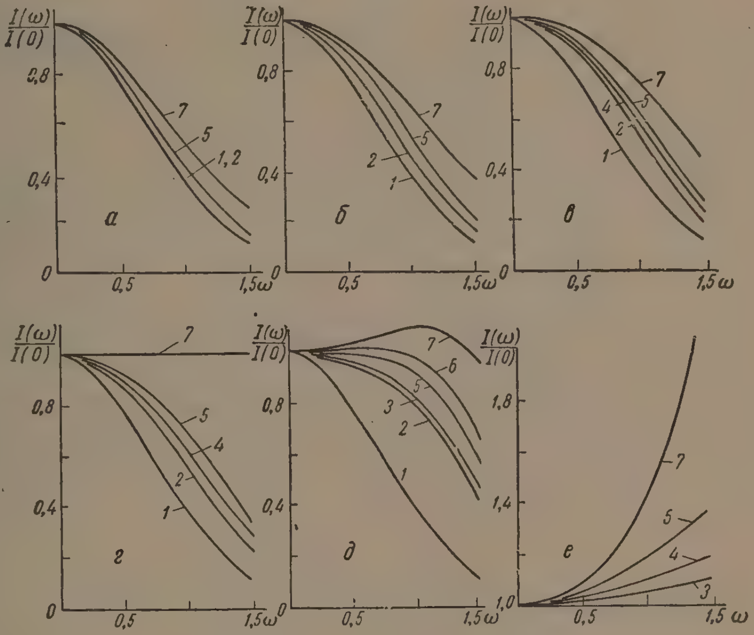
приведенные к единице в максимуме полосы испускания ν_0. Кривые построены в соответствии с формулой (4) для разных γ_0 и $\cos\theta/b\,(\nu_1)$ и для $\theta' = 0°$.

Из графиков видно, что контур полосы испускания во всех случаях очень сильно изменяется по сравнению с исходным допплеровским контуром (кривые *1*). Только когда непосредственно внешним излучением возбуждается пограничный слой ($\cos\theta/b\,(\nu_1) \leqslant 1$) и когда γ_0 мало, спектральная зависимость выходящего излучения такая же, как и для элементарного объема. С увеличением $\cos\theta/b\,(\nu_1)$, т. е. когда внешним излучением возбуждаются все более глубокие слои, полоса испускания слоя становится шире. При еще больших $\cos\theta/b(\nu_1)$ получается самообращенная линия с боковыми максимумами, которые при $\cos\theta/b(\nu_1) \to \infty$ уходят также в бесконечность. Анализ приведенных зависимостей показывает, что бесконечно толстый слой не всегда, когда имеется спад концентрации возбужденных частиц к границе слоя, дает обращенную линию. Например, при $\cos\theta/b(\nu_1) = 1$ обращенных линий нет, хотя, как следует из [1], для высоких γ_0 имеется заметный спад плотности испускающих частиц к границе слоя. Таким образом, спад концентрации возбужденных частиц является недостаточным условием появления обращенных линий, что согласуется с выводами Бибермана [10].

6. Если известна зависимость φ от γ_0, то легко найти интенсивность излучения при нестационарном режиме.

$$I(t) = \frac{\gamma(\nu_1)}{\tau_0} \frac{\varepsilon(\nu)}{b(\nu)} \cos\theta \int\limits_{-\infty}^{t} I_{\nu_1}(\theta, t')\, e^{-\frac{t-t'}{\tau_0}} \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{\gamma_0}{\tau_0}\right)^{k-1} \frac{(t-t')^{k-1}}{(k-1)!} \times$$
$$\times R_k \left(\frac{\cos\theta'}{b(\nu)}, \frac{\cos\theta}{b(\nu_1)}\right) dt'. \qquad (10)$$

Здесь R_k пропорционально интенсивности k-го порядка при стационарном режиме. Его можно определить разложением (4) в ряд по степеням γ_0.



Зависимость выходящего из слоя излучения от частоты при наблюдении в перпендикулярном к слою направлении: *а* — $\cos\theta/b(\nu_1) \ll 1$; *б* — 0,5; *в* — 1,0; *д* — 5,0; *е* — ∞; *г* — возбуждение равновесным излучением; *1* — $e^{-\omega^2}$; *2* — $\gamma_0 \to 0$; *3* — $\gamma_0 = 0{,}4$; *4* — $\gamma_0 = 0{,}6$; *5* — $\gamma_0 = 0{,}8$; *6* — $\gamma_0 = 0{,}9$; *7* — $\gamma_0 = 1{,}0$

Из (10) легко получить интенсивности в условиях разгорания, затухания и т. д. Иногда (10) можно просуммировать и получить простые выражения.

Из (10) видно, что, например, законы затухания свечения зависят не только от углов падения и наблюдения, но и от соответствующих частот. Изменение законов затухания от экспериментальных условий и параметров слоя можно исследовать при помощи средних длительностей *:

$$\bar{\tau}^{\text{имп}} = \tau_0 \frac{\gamma_0}{I^{\text{ст}}} \frac{dI^{\text{ст}}}{d\gamma_0}, \qquad \bar{\tau}^{\text{дл}} = \frac{\tau_0}{2} \frac{d^2(\gamma_0 I^{\text{ст}})}{d\gamma_0^2} \Bigg/ \frac{dI^{\text{ст}}}{d\gamma_0}, \qquad (11)$$

здесь $\bar{\tau}^{\text{имп}}$ и $\bar{\tau}^{\text{дл}}$ — средние длительности свечения при кратковременном ($\Delta t \ll \tau_0$) и длительном облучениях среды.

---

* Средняя длительность определяется так:

$$\bar{\tau} = \int\limits_0^\infty I(t)\, t\, dt \Big/ \int\limits_0^\infty I(t)\, dt.$$

Подставляя в (11) $I^{\text{ст}}$, определяемое по (4), а вместо φ — выражение (8), можно получить средние длительности при любых условиях облучения и наблюдения.

7. Приведем для примера несколько строгих формул для интенсивностей свечения при предварительном кратковременном возбуждении системы и для средних длительностей, определяемых по (11).

1. Возбуждение слоя диффузным потоком со следующим распределением энергии по частотам:

$$I = I_0 \varepsilon(\nu_1) / b(\nu_1).$$

а) Условия наблюдения: $\cos\theta' / b(\nu_1) \ll 1$.

$$I^{\text{имп}}(t) = I_0 \frac{\gamma_0}{2} \frac{\varepsilon(\nu}{b(\nu)} e^{-\frac{t}{\tau_0}\left(1-\frac{\gamma_0}{2}\right)} \left[I_0\left(\frac{\gamma_0 t}{2\tau_0}\right) - I_1\left(\frac{\gamma_0 t}{2\tau_0}\right)\right]^*, \tag{12}$$

$$\bar{\tau}^{\text{имп}} = \tau_0 \frac{1+\sqrt{1-\gamma_0}}{2\sqrt{1-\gamma_0}}, \quad \bar{\tau}^{\text{дл}} = \tau_0 \frac{1-{}^3/_4\gamma_0}{1-\gamma_0}. \tag{13}$$

б) Условия наблюдения: $\cos\theta' / b(\nu) \gg 1$.

$$I^{\text{имп}}(t) = \frac{\gamma_0}{4\cos\theta'} \varepsilon(\nu) I_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}\left(1-\frac{\gamma_0}{2}\right)} \left[I_0\left(\frac{\gamma_0 t}{2\tau_0}\right) + I_1\left(\frac{\gamma_0 t}{2\tau_0}\right)\right]^*, \tag{14}$$

$$\bar{\tau}^{\text{имп}} = \tau_0 \frac{1+\sqrt{1-\gamma_0}}{2(1-\gamma_0)}, \quad \bar{\tau}^{\text{дл}} = \tau_0 \frac{1-\gamma_0/4}{1-\gamma_0}. \tag{15}$$

Из приведенных формул видно, что в зависимости от того, в какой области спектра наблюдается свечение, получим разные значения средних длительностей. Например, при $\gamma_0 = 0{,}96$ в случае «а» — $\bar{\tau}^{\text{дл}} = 7\tau_0$, а в случае «б» — $\bar{\tau}^{\text{дл}} = 19\,\tau_0$.

2. Возбуждение слабопоглощающимся излучением:

$$\cos\theta / b(\nu_1) \gg 1.$$

а) Условия наблюдения: $\cos\theta' / b(\nu) \ll 1$.

$$I^{\text{имп}}(t) = \frac{\gamma(\nu_1) I_{\nu_1} b(\nu_1)}{4\pi} \frac{\varepsilon(\nu)}{b(\nu)} e^{-\frac{t}{\tau_0}\left(1-\frac{\gamma_0}{2}\right)} I_0\left(\frac{\gamma_0 t}{2\tau_0}\right)^*, \tag{16}$$

$$\bar{\tau}^{\text{имп}} = \tau_0 \frac{1-\gamma_0/2}{1-\gamma_0}, \quad \bar{\tau}^{\text{дл}} = \tau_0 \frac{8-8\gamma_0+3\gamma_0^2}{4(1-\gamma_0)(2-\gamma_0)}. \tag{17}$$

б) Условия наблюдения: $\cos\theta' / b(\nu) \gg 1$.

$$I^{\text{имп}}(t) = \frac{\gamma(\nu_1) I_{\nu_1} b(\nu_1)}{4\pi} \frac{\varepsilon(\nu)}{b(\nu)} e^{-\frac{t}{\tau_0}(1-\gamma_0)}, \tag{18}$$

$$\bar{\tau}^{\text{имп}} = \bar{\tau}^{\text{дл}} = \tau_0 \frac{1}{1-\gamma_0}. \tag{19}$$

Анализ (16) — (19) показывает, что увеличение длительностей свечения за счет вторичных процессов при возбуждении системы слабопоглощающимся излучением более сильное. При том же значении выхода ($\gamma_0 = 0{,}96$) длительности $\tau^{\text{дл}}$ в случаях «а» и «б» увеличиваются соответственно в 18,5 и 25 раз. Слабопоглощающееся свечение затухает при этом экспоненциально.

Здесь приведена только часть строгих формул, характеризующих законы затухания свечения в разных экспериментальных условиях. Их анализа, однако, достаточно, чтобы судить о зависимости длительностей свечения от спектрального состава падающего и наблюдаемого излучения при наличии вторичных процессов поглощения и испускания. Следует отметить также, что удлинение свечения за счет вторичных процессов в объемах конечных размеров определяется, при прочих равных условиях, $\varepsilon(\nu)$, $\gamma(\nu)$ и произведением коэффициента поглощения $\varkappa(\nu)$ внутри полосы испускания на размеры объема. Поведение кривой поглощения вне полосы испускания несущественно. Для бесконечно толстого слоя несущественна также абсолютная величина $\varkappa(\nu)$ внутри полосы $\varepsilon(\nu)$.

---

* Стоящие в скобках I_0 и I_1 — функции Бесселя мнимого аргумента.

В заключение приношу глубокую благодарность В. И. Степанову за постановку задачи и внимание к работе.

Институт физики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Самсон А. М., Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук, № 3, 16 (1959).
2. Биберман Л. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **17**, 416 (1947).
3. Агранович В. М., Изв. АН БССР. Сер. физ., **23**, 40 (1959).
4. Самсон А. М., Докл. АН СССР, **3**, 479 (1959).
5. Самсон А. М., Оптика и спектроскопия, 5, 500 (1958).
6. Соболев В. В., Перенос лучистой энергии в атмосферах звезд и планет.— ГИТТЛ, 1956.
7. Самсон А. М., Инж.-физ. ж., **2**, № 8, 84 (1959).
8. Самсон А. М., Оптика и спектроскопия, 8, 89 (1960).
9. Самсон А. М., Инж.-физ. ж., **1**, № 1, 65 (1958).
10. Биберман Л. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **19**, 585 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

Б. И. СТЕПАНОВ и А. М. САМСОН

ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ СВЕТА

1. Спектроскопическое исследование вещества производится обычно с целым коллективом частиц, занимающих конечный объем. Излучение, испускаемое атомами в какой-либо части объема, не всегда сразу выходит наружу. Оно может поглотиться соседними частицами, которые, будучи возбуждены этим излучением, могут снова испускать свет. Вторичные процессы поглощения и испускания влияют на интенсивность, выход, форму линий, скорость затухания и другие спектроскопические характеристики выходящего излучения. Такое влияние усложняет зависимость свойств испускаемого света от условий опыта и затрудняет интерпретацию экспериментальных данных. Учет вторичных процессов поглощения и испускания существен в астрофизике, атмосферной оптике, оптике моря, изучении свойств источников света, люминесценции веществ с сильно перекрывающимися полосами поглощения и испускания и т. д. Теория переноса лучистой энергии, получившая развитие при решении астрофизических задач, почти не затрагивает проблемы свечения конечных объемов в лабораторных условиях. Лишь в последние годы ряд авторов [1—3] начал применять ее к исследованию люминесценции, свечения пламен, разрядов и т. д.

В настоящей работе изложены результаты исследования резонансного свечения вещества в объемах конечных размеров [4]. В отличие от других работ подробно исследовано влияние вторичных процессов поглощения и испускания на свойства резонансного свечения. Полученные формулы позволяют рассчитывать свечение при различных условиях облучения и наблюдения для разных размеров объема.

Исследование распространения резонансного излучения в объемах конечных размеров можно рассматривать как первый этап в решении более общей задачи — распространения света в веществе с произвольными полосами поглощения и испускания. Оно позволяет оценить влияние вторичных процессов на характеристики свечения в чистом виде, без рассмотрения деталей структуры полос. Учет формы полос поглощения и испускания, усложняя задачу, лишь немного изменит основные закономерности свечения конечных объемов.

2. Рассмотрим распределение возбужденных частиц внутри светящегося объема. Уравнение, определяющее число возбужденных частиц в любой точке объема $\mathbf{r}$ для системы частиц с двумя уровнями энергии, имеет вид:

$$\frac{dn_2(\mathbf{r},\, t)}{dt} = -\, n_2(\mathbf{r},\, t)\,(A+d) + nB\,[u_1(\mathbf{r},\, t) + u_2(\mathbf{r},\, t)], \tag{1}$$

где n_2 — плотность возбужденных частиц; n — полная плотность частиц; A и B — коэффициенты Эйнштейна; d — вероятность неоптического перехода; u_1 и u_2 — плотности излучения, обусловленного, соответственно, внешним источником и свечением вещества в объеме. При учете сложной зависимости u_1, и особенно u_2, от координат объема соотношение (1) представляет интегро-дифференциальное уравнение. Его решение в общем случае можно представить следующим образом:

$$n_2(\mathbf{r}, t) = \frac{Bn}{c}\int\limits_{-\infty}^{t} I_{\text{вн}}(t')\, e^{-\frac{t-t'}{\tau_0}} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\gamma^i (t-t')^i}{\tau_0^i i!}\, u^{(i)}(\mathbf{r})\, dt', \qquad (2)$$

где $\gamma = \frac{A}{A+d}$; $\tau_0 = \frac{1}{A+d}$ — выход и длительность свечения элементарного объема; $I_{\text{вн}}$ — характеризует интенсивность света от внешнего источника на поверхности объема. Значения $u^{(i)}(\mathbf{r})$ при стационарном режиме пропорциональны плотности излучения различных порядков в точке $\mathbf{r}$:

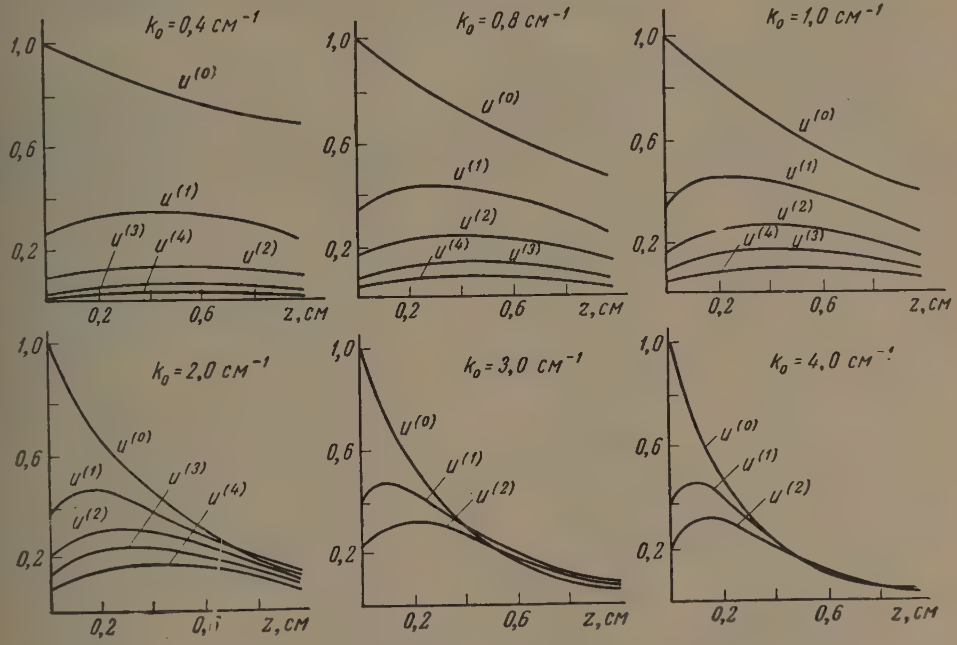


Рис. 1. Зависимость различных порядков излучения от глубины

$$u^{(i)}(\mathbf{r}) = \frac{k_0}{4\pi}\int\limits_{V} u^{(i-1)}(\mathbf{r}')\, \frac{e^{-k_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}\, dV', \quad u^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{cu_1}{I_{\text{вн}}}, \qquad (3)$$

где k_0 — коэффициент поглощения; V — объем.

Формула (2) дает число возбужденных частиц в точке r в момент времени t для любой зависимости мощности внешнего источника от времени. Различные частные случаи (разгорание, затухание, стационарный режим и т. д.) характеризуются соответствующим видом $I_{\text{вн}}(t)$. Если положить $I_{\text{вн}}(t) = I_{\text{вн}}$ (стационарный режим), то

$$n_2^{\text{ст}}(r) = \frac{Bn\tau_0}{c}\, I_{\text{вн}}\,[u^0 + \gamma u^{(1)} + \gamma^2 u^{(2)} + \ldots] = \frac{Bn\tau_0}{c}\, I_{\text{вн}} \sum_{i=0}^{\infty} \gamma^i u^{(i)}. \qquad (4)$$

Первый член ряда (4) пропорционален плотности излучения, пришедшего извне в данную точку r; второй член — плотности первичного излучения (первичной люминесценции), т. е. излучения, обусловленного испусканием частиц, возбужденных внешним излучением; третий член — плотности вторичной люминесценции и т. д.

3. Конкретные расчеты проведены для бесконечного плоскопараллельного слоя при облучении его перпендикулярным пучком света. Значения интегралов вычислялись графически. На рис. 1 приведены кривые зави-

симости $u^{(i)}$ от глубины слоя для разных значений коэффициента поглощения k_0 (при толщине слоя $l = 1$ см). Из рассмотренных кривых видно, что при малых k_0 плотность первичной люминесценции в каждой точке меньше плотности радиации от внешних источников, плотность вторичной люминесценции меньше первичной, третичной меньше вторичной и т. д. При больших k_0 и при высоких γ плотность излучения предыдущего порядка может стать меньше плотности последующего порядка.

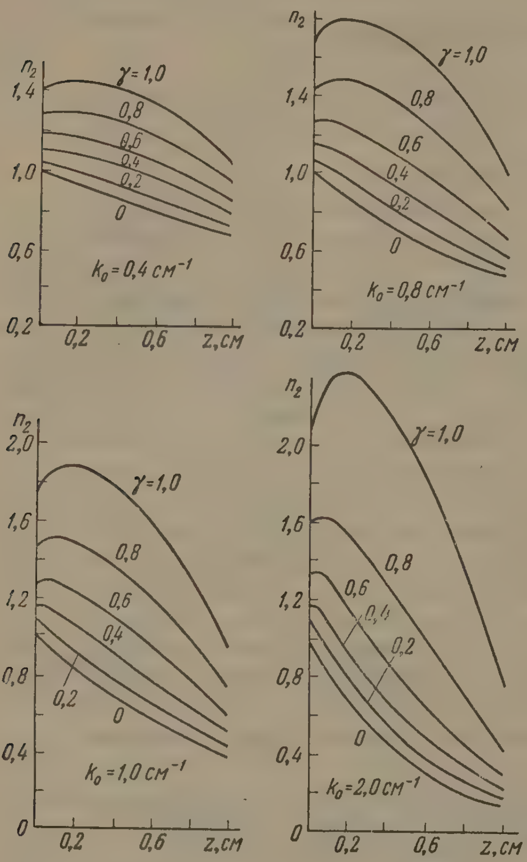


Рис. 2. Зависимость плотности возбужденных частиц от глубины

Если $u^{(i)}$ известны, то можно найти, согласно (4), суммарную плотность люминесценции, а также число возбужденных частиц при любом γ. На рис. 2 приведены плотности возбужденных частиц в слое при различных k_0 и γ. Даже при $\gamma = 0{,}2$ распределение возбужденных частиц заметно отличается от распределения при отсутствии вторичных процессов (кривая $\gamma = 0$). Превышение действительного числа возбужденных частиц над числом, соответствующим непосредственному возбуждению внешним источником, даже при $k_0 = 0{,}4$ и $\gamma = 0{,}2$ составляет $\sim 10\%$. При увеличении k_0 разница увеличивается и может стать равной 100% и более. При значительных k_0 плотность внешней радиации (а следовательно, и число возбужденных ею частиц) вблизи задней стенки слоя составляет малую долю от полной плотности даже при средних γ.

4. Формулы для определения n_2 в стационарных условиях довольно сложны даже для плоскопараллельного слоя. Удобные выражения для излучения, распространяющегося внутри и вне среды, получаются при использовании так называемого приближения Шварцшильда — Шустера [4]:

$$\frac{n_2 c}{B n \tau_c I_{\text{вн}}} = \frac{1 - 4\cos^2\theta}{1 - \beta^2\cos^2\theta} e^{-\frac{k_0 z}{\cos\theta}} + \frac{\gamma\cos\theta\,(1 + R)}{1 - \beta^2\cos^2\theta} \frac{1}{1 - R^2 e^{-2\beta k_0 l}} \cdot$$

$$\cdot \{e^{-\beta k_0 z}[(2\cos\theta + 1) - (2\cos\theta - 1)\,R e^{-\beta k_0 l - k_0 l/\cos\theta} +$$

$$+ e^{\beta k_0 z}[-(2\cos\theta + 1)e^{-2\beta k_0 l l} + (2\cos\theta - 1)\,e^{-\beta k_0 l + \frac{k_0 l}{\cos\theta}}]\}, \qquad (5)$$

где θ — угол падения возбуждающей радиации; $\beta = 2\sqrt{1 - \gamma}$; $R = \frac{2 - \beta}{2 + \beta}$.

В этом же приближении легко получить вспомогательные функции Амбарцумяна φ и ψ, при помощи которых можно рассчитывать интенсивности «отраженного» и «прошедшего» излучения под углом θ':

$$I_R^{\text{ст}}(\theta,\theta') = \frac{\gamma I_{\text{вн}}\cos\theta}{4\pi}\cdot\frac{\varphi(\cos\theta)\,\varphi(\cos\theta')-\psi(\cos\theta)\,\psi(\cos\theta')}{\cos\theta+\cos\theta'},$$

$$I_l^{\text{ст}}(\theta,\theta') = \frac{\gamma I_{\text{вн}}\cos\theta'}{4\pi}\cdot\frac{\varphi(\cos\theta)\,\psi(\cos\theta')-\varphi(\cos\theta')\,\psi(\cos\theta)}{\cos\theta'-\cos\theta}. \qquad (6)$$

Эти функции определяются, в общем случае, системой нелинейных интегральных уравнений. Их приближенное выражение можно получить, воспользовавшись строгими соотношениями:

$$\varphi(\cos\theta)=\frac{c}{BnI_{\text{вн}}\tau_0}\,n_2(0,\theta),\qquad \psi(\cos\theta)=\frac{c}{BnI_{\text{вн}}\tau_0}\,n_2(l,\theta), \qquad (7)$$

и приближенным значением n_2 из (5). Полученные значения φ и ψ, как показывают расчеты, хорошо совпадают с соответствующими точными значениями.

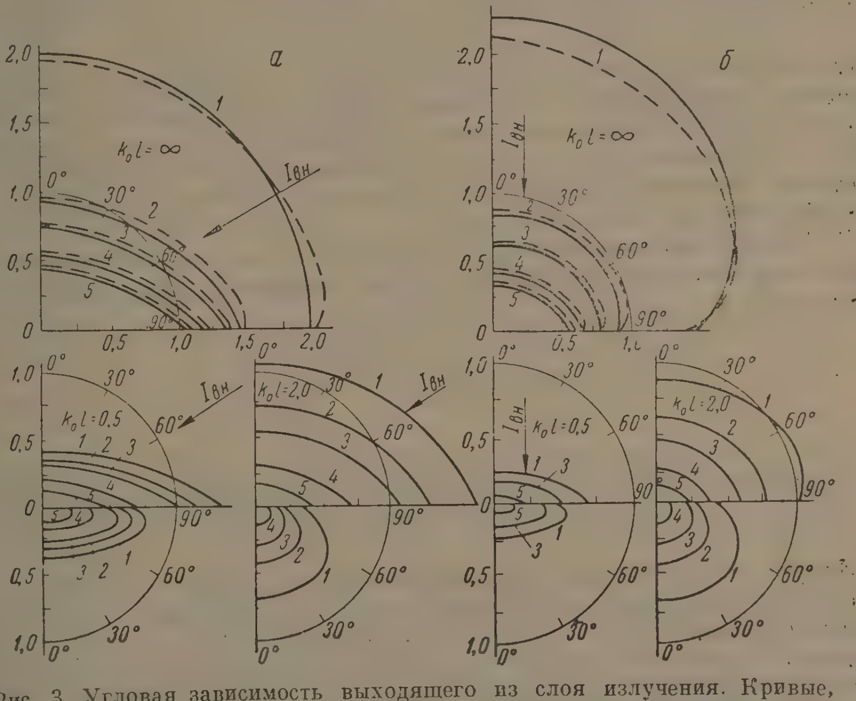


Рис. 3. Угловая зависимость выходящего из слоя излучения. Кривые, расположенные выше оси абсцисс, соответствуют наблюдению на «отражение», ниже — на «просвет»; *а* — возбуждение под углом 60°, *б* — в перпендикулярном направлении; пунктир — точные кривые; *1* — $\gamma = 1{,}0$; *2* — $\gamma = 0{,}9$; *3* — $\gamma = 0{,}8$; *4* — $\gamma = 0{,}6$; *5* — $\gamma = 0{,}4$

Зная φ и ψ, можно, согласно (6), исследовать угловую зависимость выходящего из слоя излучения. На рис. 3 представлены соответствующие индикатрисы для «отраженного» и «прошедшего» света. Индикатрисы зависят от выхода, коэффициента поглощения, толщины слоя и угла падения возбуждающего излучения. При наличии вторичных процессов сферическая индикатриса осуществляется только для бесконечно толстого слоя при $\gamma = 1$ и при облучении его диффузным потоком. В остальных случаях индикатриса заметно отличается от сферической. При малом γ, когда существенную роль играет только один вторичный процесс — реабсорбция — форма индикатрисы определяется только углами падения и наблюдения.

5. Выше приведены распределения плотности излучения различных порядков по глубине слоя, найденные численным интегрированием.

Интенсивности $\gamma^i R_i(\theta, \theta')$ и $\gamma^i T_1(\theta, \theta')$ i-го порядка излучения, выходящего из слоя, можно найти, разлагая (6) (при известных φ и ψ) в ряд по степеням γ. В таблице приведены значения R_i и T_i для нескольких толщин слоя и для $\theta = \theta' = 0°$. В последних графах таблицы приведены значения соответствующих интенсивностей в стационарных условиях при $\gamma = 1$. Значения R_i и T_i сравнимы друг с другом.

6. Из (2) следует, что если известны различные порядки излучения при стационарном режиме, то нетрудно рассчитывать свечение и в нестационарных условиях. Иногда ряд (2) легко суммируется. Из анализа полученных выражений и расчетов следует, что изменение n_2 после прекращения возбуждения неэкспоненциально. При высоких γ уменьшение n_2 во времени на один-два порядка медленнее, чем для элементарного объема. У задней стенки слоя изменение $n_2(t)$ более медленно, чем у передней. Чем толще слой (или больше k_0), тем сильнее влияние вторичных эффектов на изменение $n_2(t)$.

k_0l	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	$I_R/I_{\text{вн}}$	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	$I_T/I_{\text{вн}}$	$T_0 = e^{-k_0l}$
0,4	0,022	0,007	0,002	0,001	—	0,032	0,021	0,007	0,002	0,001	—	0,031	0,670
2,0	0,039	0,025	0,018	0,013	0,010	0,140	0,022	0,018	0,015	0,012	0,010	0,110	0,135
4,0	0,040	0,027	0,020	0,016	0,015	0,217	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007	0,118	0,018
∞	0,040	0,027	0,020	0,016	0,015	0,358	—	—	—	—	—	—	—

7. Зная распределение возбужденных частиц по координатам, легко найти излучение, выходящее из объема. Например, интенсивности света, выходящего из слоя под углом θ', равны:

$$\begin{aligned} I_R(t;\theta,\theta') &= \frac{\gamma\cos\theta}{\tau_0}\int\limits_{-\infty}^{t} I_{\text{вн}}(t',\theta)\, e^{-\frac{t-t'}{\tau_0}} \sum_{k=1}^{\infty}\frac{(\gamma t-\gamma t')^{k-1}}{\tau_0^{k-1}(k-1)!} R_k(\theta,\theta')\,dt', \\ I_T(t;\theta,\theta') &= \frac{\gamma\cos\theta}{\tau_0}\int\limits_{-\infty}^{t} I_{\text{вн}}(t',\theta)\, e^{-\frac{t-t'}{\tau_0}} \sum_{k=1}^{\infty}\frac{(\gamma t-\gamma t')^{k-1}}{\tau_0^{k-1}(k-1)!} T_k(\theta,\theta')\,dt'. \end{aligned} \tag{8}$$

Из (8) получаются выражения для интенсивностей свечения в разных частных случаях (разгорание, затухание, стационарный режим и т. д.). Анализ (8) показывает, что затухание зависит от длительности процесса облучения слоя, а не только от выхода, толщины слоя и способа наблюдения. Наблюдение «на просвет» при кратковременном возбуждении ($\Delta t \ll \tau_0$) может дать в первые моменты даже нарастание свечения. Например, при $k_0l = 4$ и $\gamma = 1$, пользуясь данными таблицы, получаем:

$$\begin{aligned} I_T^{\text{имп}}(t;0,0) = \frac{I_{\text{вн}}}{4\pi} e^{-\frac{t}{\tau_0}} \Big[0{,}073 + 0{,}078\,\frac{t}{r_0} + \frac{0{,}081}{2!}\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^2 + \\ + \frac{0{,}083}{3!}\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^3 + \frac{0{,}084}{4!}\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^4 + \ldots \Big]. \end{aligned} \tag{9}$$

Выражение в скобках при малых t/τ_0 возрастает быстрее, чем убывает $e^{-\frac{t}{\tau_0}}$, и, следовательно, интенсивность $I_T^{\text{имп}}$ будет также возрастать. При $t/\tau_0 = 2$ интенсивность свечения больше интенсивности в начальный момент примерно на 8—10%.

8. Для полубесконечного слоя ($k_0l = \infty$) ряд (8) в некоторых случаях суммируется. При облучении слоя диффузным потоком ($I_{\text{вн}}$ не зависит от направления) для усредненной по всем направлениям интенсивности

выходящего излучения имеем строгое выражение:

$$\bar{I}^{\text{диф}}(t) = \int\limits_{-\infty}^{t} I_{\text{вн}}(t')\, \frac{e^{-\frac{t-t'}{\tau_0}\left(1-\frac{\gamma}{2}\right)}}{t-t'}\, I_1\left(\frac{\gamma t-\gamma t'}{2\tau_0}\right) dt'\,^{*}. \qquad (10)$$

Из (10) можно, в свою очередь, получить выражения для средней интенсивности в условиях затухания при предварительном кратковременном или длительном возбуждениях системы.

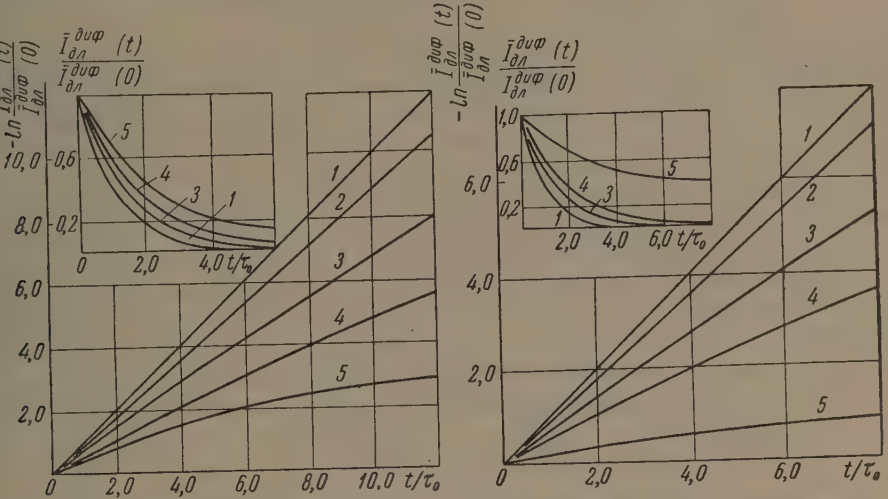


Рис. 4. Кривые затухания свечения при предварительном импульсном и длительном возбуждениях системы: *1* — $\gamma \to 0$; *2* — $\gamma = 0{,}20$; *3* — $\gamma = 0{,}50$; *4* — $\gamma = 0{,}75$; *5* — $\gamma = 1{,}0$

На рис. 4 приведены зависимости интенсивности свечения от времени при различных γ. Наклон кривых высвечивания всегда меньше единицы, что соответствует более медленному (чем по экспоненте e^{-t/τ_0}) изменению интенсивности свечения. С увеличением γ наклон кривых уменьшается. При малых γ зависимость логарифма интенсивности приблизительно прямолинейна (кривые *1*, *2*, *3*), т. е. затухание свечения приблизительно экспоненциально, хотя длительность свечения и увеличена по сравнению с длительностью элементарного объема. Наклон кривых для $\gamma = 1$ с ростом t/τ_0 стремится к нулю, что соответствует очень медленному уменьшению интенсивности свечения. Например, интенсивность $I^{\text{диф}}_{\text{дл}}$ при $\gamma = 1$ в момент $t = 8\tau_0$ составляет 38% начальной интенсивности. При отсутствии вторичных актов поглощения и испускания она составляла бы только 0,03%.

9. Иногда нестационарное свечение слоя удобно исследовать при помощи средних длительностей, определяемых формулой

$$\bar{\tau} = \frac{\int\limits_0^\infty I(t)\, t\, dt}{\int\limits_0^\infty I(t)\, dt}. \qquad (11)$$

Подставляя в (11) соответствующие выражения для интенсивностей, получаемых из (8), можно найти:

---

* Здесь I_1 — функция Бесселя мнимого аргумента.

$$\bar{\tau}_R^{\text{имп}} = \tau_0 \frac{\gamma}{I_R^{\text{ст}}} \frac{dI_R^{\text{ст}}}{d\gamma}, \qquad \bar{\tau}_T^{\text{имп}} = \tau_0 \frac{\gamma}{I_T^{\text{ст}}} \frac{dI_T^{\text{ст}}}{d\gamma}, \tag{12}$$

$$\bar{\tau}_R^{\text{дл}} = \frac{\tau_0}{2} \frac{d^2(\gamma I_R^{\text{ст}})}{d\gamma^2} \Big/ \frac{dI_T^{\text{ст}}}{d\gamma}, \quad \bar{\tau}_T^{\text{дл}} = \frac{\tau_0}{2} \frac{d^2(\gamma I_T^{\text{ст}})}{d\gamma^2} \Big/ \frac{dI_T^{\text{ст}}}{d\gamma}. \tag{13}$$

Здесь $\bar{\tau}_R^{\text{имп}}$ и $\bar{\tau}_T^{\text{имп}}$ — длительности послесвечения при импульсном возбуждении системы при наблюдении на «отражение» и на «просвет»; $\bar{\tau}_R^{\text{дл}}$ и $\bar{\tau}_T^{\text{дл}}$ — те же величины при длительном предварительном освещении постоянным током; $I_R^{\text{ст}}$ и $I_T^{\text{ст}}$ — интенсивности при стационарном режиме. Подставляя в (12) и (13) выражения для интенсивностей, определенные через φ и ϕ, а вместо последних — их приближенные выражения, можно подсчитать средние длительности для любых θ и θ', любой толщины слоя и при любом γ. На рис. 5 приведены зависимости средней длительности послесвечения от оптической толщины. Из рис. 5 видно, что длительность свечения, в особенности длительность при наблюдении «на просвет», сильно зависит от коэффициента поглощения и квантового выхода γ. При больших $k_0 l$ и высоких γ длительность свечения может быть увеличена на один-два порядка.

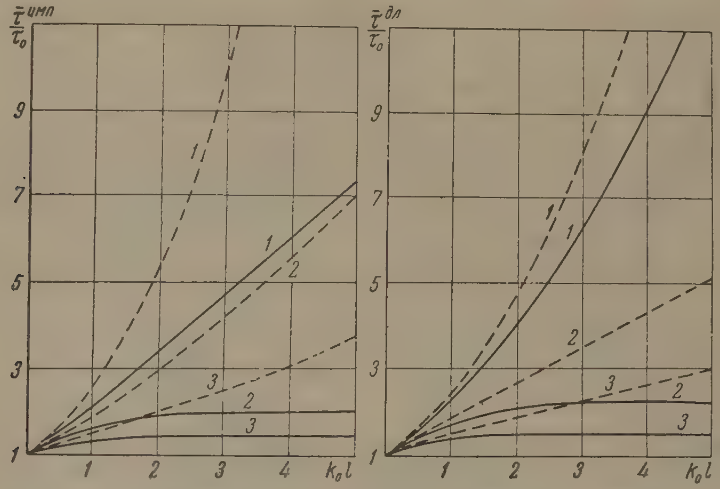


Рис. 5. Зависимость длительностей свечения от толщины слоя при наблюдении средней интенсивности на «отражение» (сплошная линия) и на «просвет» (пунктир). Предварительное облучение под углом 60°. 1 — γ=1,0; 2 — γ = 0,75; 3 — γ = 0,51

Анализ показывает, что вторичные процессы поглощения и испускания играют более существенную роль в нестационарных условиях. Если при стационарном режиме для расчета интенсивности свечения иногда можно ограничиться одним-двумя порядками излучения, то при расчете средних длительностей требуется учет более высоких порядков.

Институт физики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Биберман Л. М., Диссертация.— Моск. энерг. ин-т, 1958.
2. Агранович В. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 40 (1959).
3. Килин С. Ф., Розман И. М., Оптика и спектроскопия, **6**, 70 (1959).
4. Самсон А. М., Оптика и спектроскопия, 5, 500 (1959); 8, 89 (1960); Инж.-физ. ж., **1**, № 1 (1958); **2**, № 6 (1959); **2**, № 8 (1959); Докл. АН БССР, **1**, № 2 (1958); **3**, № 5 (1959); Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1399 (1958); Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук, № 3, 16 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

П. А. АПАНАСЕВИЧ

О ВЕРОЯТНОСТНОМ МЕТОДЕ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ

Для решения многих оптических задач необходимо знать вероятности переходов и населенности энергетических уровней (функцию распределения) атомов и молекул. Вероятности переходов определяются взаимодействием излучения с атомами и молекулами, а также взаимодействиями между отдельными степенями свободы вещества. В каждом конкретном случае их можно считать заданными параметрами системы, известными из эксперимента или из теории. Населенности уровней N_i являются сложными функциями как свойств системы, так и внешних условий. Если предположить, что число переходов равно произведению вероятности переходов на число частиц на исходном уровне, то из условия, что изменение числа частиц за единицу времени на уровне i равно разности частиц, пришедших на этот уровень и ушедших с него, легко найти систему уравнений, описывающих распределение частиц по уровням энергии:

$$\frac{dN_i}{dt} = - \sum_{j<i} f_{ij} N_i - \sum_{j>i} a_{ij} N_i - \sum_j d_{ij} N_i + \\ + \sum_{j>i} f_{ji} N_i + \sum_{j<i} a_{ji} N_j + \sum_j d_{ji} N_j, \qquad (1)$$

где f_{ij} — вероятность перехода с уровня i на более низкий уровень j с испусканием фотона; a_{ij} — вероятность перехода с уровня i на более высокий уровень j с поглощением фотона; d_{ij} — вероятность неоптических переходов, обусловленных взаимодействием между отдельными степенями свободы.

Впервые уравнение (1) применено в частном случае Эйнштейном в 1917 г. [1]. Рассматривая термодинамическое равновесие излучения и вещества, Эйнштейн доказал, что вероятности оптических переходов a_{ij} и f_{ij} зависят от плотности энергии излучения $\rho(\omega)$ и могут быть представлены в виде:

$$\left.\begin{aligned} a_{ij} &= B_{ij} \rho(\omega_{ji}), \\ f_{ji} &= A_{ji} + B_{ji} \rho(\omega_{ji}), \end{aligned}\right\} \quad (j > i), \qquad (2)$$

где ω_{ji} — собственная частота вещества; B_{ij}, B_{ji} и A_{ji} — известные коэффициенты Эйнштейна.

В случае простых систем правильность соотношений (2) подтверждена квантовой электродинамикой, позволившей также вычислить коэффициенты Эйнштейна. В 1927 г. Ландау [2] показал, что при отсутствии внешней радиации ($\rho(\omega) = 0$) и неоптических переходов уравнения (1) вытекают из квантовой теории Дирака. Неоптические переходы стали учитываться в уравнениях (1) сравнительно недавно. На основании принципа детального равновесия Степанов [3] установил следующее соотношение между вероятностями прямых и обратных неоптических переходов:

$$d_{ij} = d_{ji} e^{-\frac{\hbar\omega_{ji}}{kT}}. \qquad (3)$$

Уравнения (1) совместно с соотношениями (2) и (3) широко и плодотворно использовались и используются многими авторами для расчета свойств поглощения и испускания света. Основанный на их применении метод расчета мы будем называть вероятностным методом. При помощи этого метода удалось, например, исследовать свойства тушения и квантового выхода флуоресценции и фосфоресценции, найти законы разгорания и затухания фотолюминесценции, рассмотреть кинетику процессов взаимодействия света и вещества. Полученные результаты в основном хорошо согласуются с экспериментом. Большим преимуществом вероятностного метода являются его простота и наглядность; он может использоваться как полуэмпирический метод, если вероятности переходов известны из опыта. Однако не следует забывать, что он не является строгим методом расчета и может давать правильные результаты лишь в определенных границах.

В настоящей работе дан последовательный вывод уравнений (1) из уравнений квантовой электродинамики, выяснены границы их применимости и показано, что вероятностный метод расчета соответствует первому приближению теории возмущения.

При решении физических задач в рамках квантовой электродинамики приходится находить волновые функции, а затем, пользуясь ими, определять искомые величины. Отыскание волновых функций связано с большими математическими трудностями. Поэтому представляет интерес построение обоснованного метода расчета, который давал бы возможность находить искомые свойства без определения экспериментально не наблюдаемых величин. Вывод уравнений вероятностного метода из основных уравнений квантовой электродинамики показывает, что в первом приближении вероятностный метод является именно таким методом.

Рассмотрим систему, состоящую из молекулы (атома) и среды, взаимодействующих между собой, и поля излучения, взаимодействующего с молекулой (атомом). Поведение такой системы описывается волновой функцией Ψ, удовлетворяющей уравнению Шредингера:

$$(H_{\text{м}} + H_{\text{ср}} + V + H_{\text{п}} + U)\,\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\,\Psi, \tag{4}$$

где $H_{\text{м}}$, $H_{\text{ср}}$ и $H_{\text{п}}$ — гамильтонианы молекулы, среды и поля излучения; V и U — операторы взаимодействия молекулы со средой и полем излучения. Разложим Ψ по собственным волновым функциям вещества $\psi_{i\alpha}$ и поля $\varphi_{(n_\varkappa)}$:

$$\Psi = \sum_{i\alpha(n_\varkappa)} C_{i\alpha(n_\varkappa)}\,\psi_{i\alpha}\,\varphi_{(n_\varkappa)}\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{i\alpha}+E_{(n_\varkappa)})\,t}. \tag{5}$$

Состояние системы можно описывать при помощи коэффициентов $C_{i\alpha(n_\varkappa)}$, имеющих смысл амплитуд вероятности того, что молекула находится в состоянии i, среда в состоянии α, а в поле имеются фотоны n_1, $n_2, \ldots, n_\varkappa \ldots$ Вероятность найти молекулу в некоторый момент времени t в i-ом состоянии при любом состоянии среды и поля излучения, как известно, равна

$$\sum_{\alpha(n_\varkappa)} \overline{|C_{i\alpha(n_\varkappa)}|^2} = b_i = \sum_{\alpha} b_{i\alpha} = \frac{N_i}{N}, \tag{6}$$

где $N = \sum\limits_i N_i$ — число всех молекул, а черта над знаком модуля обозначает усреднение по произвольной фазе [4]. На основании (4) легко получить систему уравнений, связывающих между собой различные амплитуды вероятностей $C_{i\alpha(n_\varkappa)}$ [5]. Решая эту систему методом теории возмущений и воспользовавшись первым приближением решения, можно показать [6], что вероятности b_i связаны между собой уравнениями вида:

$$\frac{db_i}{dt} = -\sum_{j<i}\bar{f}_{ij}b_i - \sum_{j>i}\bar{a}_{ij}b_i - \sum_{j}\bar{d}_{ij}b_i + \sum_{j>i}\bar{f}_{ji}b_j + \sum_{j<i}\bar{a}_{ji}b_j + \sum_{j}\bar{d}_{ji}b_j. \tag{7}$$

Величины $\bar{a}_{ij}$, $\bar{f}_{ij}$ и $\bar{d}_{ij}$ представляют собой усредненные по состояниям среды вероятности перехода молекулы из состояния i в состояние j при изменении состояния среды с α на β и определяются выражениями:

$$\bar{a}_{ij} = \frac{\sum\limits_{\alpha,\beta} a_{i\alpha}^{j\beta} b_{i\alpha}}{\sum\limits_{\alpha} b_{i\alpha}}, \qquad \bar{f}_{ij} = \frac{\sum\limits_{\alpha,\beta} f_{i\alpha}^{j\beta} b_{i\alpha}}{\sum\limits_{\alpha} b_{i\alpha}}, \tag{8}$$

$$\bar{d}_{ij} = \frac{\sum\limits_{\alpha,\beta} d_{i\alpha}^{j\beta} b_{i\alpha}}{\sum\limits_{\alpha} b_{i\alpha}}, \tag{9}$$

где

$$a_{i\alpha}^{j\beta} = \frac{4\pi^2}{3h^2}\,|\,p_{i\alpha}^{j\beta}\,|^2 \rho\,(\omega_{j\alpha}^{j\beta}); \tag{10}$$

$$f_{i\alpha}^{j\beta} = \frac{4\pi^2}{3h^2}\,|\,p_{i\alpha}^{j\beta}\,|^2 \left[\rho\,(\omega_{j\beta}^{i\alpha}) + \frac{h\,(\omega_{j\beta}^{i\alpha})^3}{\pi^2 c^3}\right]; \tag{11}$$

$$d_{i\alpha}^{j\beta} = 2\pi\,\frac{|\,M_{i\alpha}^{j\beta}\,|^2}{h^2}\,\delta\,(E_{j\beta} - E_{i\alpha}); \tag{12}$$

$p_{i\alpha}^{j\beta}$ — матричный элемент дипольного момента молекулы, взаимодействующей со средой; $M_{i\alpha}^{j\beta}$ — матричный элемент оператора взаимодействия молекулы со средой. Вероятности переходов $\alpha_{j\beta}^{i\alpha}$ и $f_{j\beta}^{i\alpha}$ записаны здесь при предположении, что молекулы ориентированы изотропно и обладают размерами, малыми по сравнению с длиной световой волны.

При выводе уравнений (7) из основных уравнений квантовой электродинамики приходится предполагать, что либо излучения нет совсем, либо его частоты совпадают с собственными частотами $\omega_{i\alpha}^{j\beta}$ и что в окрестности собственных частот плотность энергии излучения $\rho(\omega)$ изменяется настолько медленно, что ее можно считать постоянной. Это, по сути дела, единственное условие, ограничивающее применимость уравнений (7), а следовательно, и вероятностного метода расчета (см. [6]).

Квантовоэлектродинамический вывод уравнений (1) позволяет не только определить границы их применимости, но и установить некоторые свойства входящих в них вероятностей перехода. Из (8) и (9) видно, что в них должны входить вероятности переходов, усредненные по всем возможным состояниям окружающей среды. Подставляя (12) в (9), можно показать, что вероятности неоптических переходов молекулы удовлетворяют условию (3). Вероятности оптических переходов молекулы $\bar{a}_{ij}$ и $\bar{f}_{ij}$, взаимодействующей со средой, как следует из (8), (10) и (11), в общем случае не удовлетворяют условию (2), т. е. для их выражения нельзя ввести коэффициентов Эйнштейна. Так как распределение $b_{i\alpha}$ является функцией температуры, то $\bar{a}_{ij}$ и $\bar{f}_{ij}$ также могут зависеть от температуры.

Обычно эти свойства $\bar{a}_{ij}$ и $\bar{f}_{ij}$ не принимают во внимание и считают, что соотношения (2) выполняются всегда и что температура влияет только на населенность уровней. В действительности это верно только при слабом взаимодействии молекулы со средой, когда при оптических переходах состояние среды остается неизменным. В этом случае вероятности оптических переходов принимают вид:

$$\bar{a}_{ij} = \frac{4\pi^2}{3h^2} |p_{ij}|^2 \rho(\omega_{ji}), \tag{14}$$

$$\bar{f}_{ij} = \frac{4\pi^2}{3h^2} |p_{ij}|^2 \left[\rho(\omega_{ij}) + \frac{h\omega_{ij}^3}{\pi^2 c^3}\right], \tag{15}$$

т. е. не зависят от температуры и полностью удовлетворяют соотношениям (2). При сильном взаимодействии молекулы со средой, наоборот, их зависимость от температуры может быть существенной и соотношение (2) может быть неприменимо. Экспериментально наблюдаемое сближение полос поглощения и испускания сложных молекул при понижении температуры, как показал Пикулик [7], объясняется именно температурной зависимостью вероятностей оптических переходов.

Следует отметить, что в случае сильного взаимодействия со средой иногда удобнее пользоваться не уравнениями (7), записанными для молекулы, а уравнениями, описывающими распределение системы молекула — среда как целого и имеющими вид:

$$\frac{db_{i\alpha}}{dt} = -\sum_{j,\beta}^{E_{i\alpha}<E_{j\beta}} a_{i\alpha}^{j\beta} b_{i\alpha} - \sum_{j,\beta}^{E_{i\alpha}>E_{j\beta}} f_{i\alpha}^{j\beta} b_{i\alpha} - \sum_{j,\beta} d_{i\alpha}^{j\beta} b_{i\alpha} +$$
$$+ \sum_{j,\beta}^{E_{i\alpha}>E_{j\beta}} a_{j\beta}^{i\alpha} b_{j\beta} + \sum_{j,\beta}^{E_{i\alpha}<E_{j\beta}} f_{j\beta}^{i\alpha} b_{j\beta} + \sum_{j,\beta} d_{j\beta}^{i\alpha} b_{j\beta}. \tag{16}$$

Здесь вероятности оптических переходов $a_{i\alpha}^{j\beta}$ и $f_{i\alpha}^{j\beta}$ определены выражениями (10) и (11), удовлетворяющими соотношению (2), и не зависят от температуры, а вероятности неоптических переходов $d_{i\alpha}^{j\beta}$, задаваемые (12), удовлетворяют условию $d_{i\alpha}^{j\beta} = d_{j\beta}^{i\alpha}$.

Таким образом, вероятностный метод расчетов последовательно вытекает из квантовой электродинамики и соответствует первому приближению решения методом теории возмущения задачи о взаимодействии света с веществом. При отсутствии внешней радиации уравнения вероятностного метода (1) применимы всегда, независимо от конкретных свойств вещества. При наличии падающего излучения они применимы тогда, когда это излучение содержит в своем составе частоты, совпадающие с собственными частотами вещества, и его плотность энергии в окрестности собственных частот является медленно меняющейся функцией частоты. Если же облучение ведется нерезонансным излучением (рассеяние), то для рассмотрения вопросов взаимодействия излучения и вещества вероятностный метод расчета неприменим. Однако и в этом случае, по-видимому, можно построить метод расчета, подобный вероятностному методу, если воспользоваться для этого вторым приближением решения уравнений квантовой электродинамики. Разумеется, вероятностный метод расчета не может применяться при исследовании вопросов когерентности.

Вероятности оптических переходов, входящие в уравнения (1), вообще говоря, могут быть выражены через коэффициенты Эйнштейна только при не слишком сильном взаимодействии молекулы или атома с окружающей средой. При сильном взаимодействии молекулы со средой эти вероятности могут зависеть от температуры.

Автор благодарен Б. И. Степанову за постановку задачи и большое внимание к работе.

Институт физики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Einstein A., Phys. Z., 18, 121 (1917).
2. Landau L., Z. Phys., 45, 430 (1927).
3. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.— Изд. АН БССР, 1956; Докл. АН СССР, 99, 971 (1954).
4. Апанасевич П. А., Тр. Ин-та физ.-мат. АН БССР, вып. 3, 187 (1959); Оптика и спектроскопия, 5, 97 (1958).
5. Дирак П. А. М., Основы квантовой механики.— ГТТИ, 1932.
6. Апанасевич П. А., Весцi АН БССР. Сер. фiз.-тэхн. навук, 2, 31 (1959).
7. Пикулик Л. Г., Оптика и спектроскопия, 8, 338, (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. О. МИРУМЯНЦ и Б. С. НЕПОРЕНТ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕДАЧИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

(Краткое содержание доклада)

Исследование процессов передачи энергии при столкновениях молекул, будучи тесно связано с образованием и исчезновением активных молекул, представляет существенный интерес для химической кинетики. При этом первостепенное значение приобретают закономерности передачи колебательной энергии, которая составляет главную часть энергии активации. Это особенно характерно для сложных молекул, обладающих большим числом степеней свободы.

Одним из методов исследования процессов преобразования колебательной энергии возбужденных сложных молекул является изучение зависимости выхода флуоресценции паров ароматических соединений от давления посторонних газов — усиления или ослабления флуоресценции, связанных со стабилизацией [1,2] или лабилизацией [3] возбужденных молекул вследствие отдачи или получения ими колебательной энергии при столкновениях. Этот метод позволяет получить наиболее подробную информацию о протекании явления, поскольку он дает возможность прямого определения из экспериментальных данных среднего количества колебательной энергии, передаваемой при столкновении.

В докладе дано общее рассмотрение процессов передачи колебательной энергии в обоих направлениях — потери и приобретения энергии возбужденной молекулой; при этом показано, что существующий по данному вопросу экспериментальный материал еще недостаточен для оценки роли различных степеней свободы (поступательных, вращательных и колебательных) молекулы акцептора в процессе передачи колебательной энергии от молекулы донора.

Для решения поставленной задачи исследована стабилизация возбужденных молекул 3-диметиламино-6-аминофталимида при их столкновениях с молекулами посторонних газов по их действию на выход флуоресценции паров изучаемого вещества, при возбуждении различными длинами волн в широкой области спектра. Исследование проведено для большой группы посторонних газов: одноатомных — He, Ne, Ar, Kr, Xe; двухатомных — H_2, D_2, N_2, CO и многоатомных — H_2O, D_2O, NH_3, C_5H_{12}.

При использовании результатов эксперимента по предложенному в [2] методу определено среднее количество колебательной энергии, теряемое и получаемое возбужденной молекулой 3-диметиламино-6-аминофталимида в единичном столкновении с молекулами посторонних газов.

В согласии с предыдущими исследованиями среднее количество колебательной энергии, теряемое возбужденной молекулой 3-диметиламино-6-аминофталимида при одном газокинетическом соударении, увеличивается при увеличении массы и усложнении молекулы постороннего газа. Однако полученные данные не позволяют установить единую для всех посторонних газов монотонную зависимость количества колебательной энергии, теряемой возбужденной молекулой 3-диметиламино-6-аминофталимида при столкновении, от массы посторонней молекулы. Такая зависимость наблюдается лишь для одноатомных газов, но сильно отличается от зависимости, рассчитанной по теории упругого удара шаров. Этот факт показывает, что процесс передачи энергии при столкновениях молекул не управляется закономерностями, аналогичными управляющим упругим ударом шаров. Кроме того, наблюдаемая для инертных газов зависимость от массы может служить лишь для самой грубой оценки роли различных степеней свободы соударяющихся молекул в процессе передачи энергии. Это осложняется еще и тем обстоятельством, что при столкновении исследуемой молекулы с частицами посторонних газов возможен обмен энергией не только между исследуемой молекулой и молекулой постороннего газа, но и между внутренними и внешними степенями свободы возбужденной молекулы исследуемого вещества. Такой обмен энергией становится возможным только при столкновениях с молекулами посторонних газов, при которых могут осуществиться условия сохранения момента системы. Поэтому для более определенных суждений по этому вопросу, пользуясь опытными данными и сведениями о теплоемкости изучаемых молекул, мы нашли такие значения коэффициента аккомодации, по существу представляющего собой эффективность первого стабилизирующего столкновения, что процесс передачи энергии характеризуется с учетом всех степеней свободы молекул — участников столкновения.

Значения коэффициента аккомодации вычислены при использовании нового выражения, полученного нами в [4], в котором учтены приведенные выше замечания об участии внешних степеней свободы исследуемой молекулы в процессе преобразования ее избытка колебательной энергии. Полученные результаты рассмотрены в зависимости от различных характеристик молекул посторонних газов. Показано, что эффективность столкновения в смысле обмена энергией находится в монотонной зависимости от величины константы ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул посторонних газов. Дана оценка роли вращательных и колебательных степеней свободы двухатомных и многоатомных молекул посторонних газов в процессах преобразования колебательной энергии возбужденной молекулы 3-диметиламино-6-аминофталимида.

Экспериментально установлено, что обратное превращение энергии молекул посторонних газов в колебательную энергию исследуемой молекулы происходит со значительно меньшей эффективностью, чем для рассмотренных выше прямых процессов.

Цитированная литература

1. Непорент Б. С., Ж. физ. химии, **13**, 965 (1939).
2. Непорент Б. С., Ж. физ. химии, **24**, 1219 (1950).
3. Борисевич Н. А., Непорент Б. С., Оптика и спектроскопия, **1**, 536 (1956).
4. Непорент Б. С., Мирумянц С. О., Оптика и спектроскопия, 8. 483 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. П. КЛОЧКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ АРОМАТИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ В ПАРАХ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В 1945 г. Непорентом [1,2] было открыто явление ослабления поглощения паров β-нафтиламина при добавлении к ним легких газов (гелий, водород и др.). В первых же исследованиях этого замечательного явления была обнаружена зависимость предельной величины ослабления поглощения от концентрации β-нафтиламина, что указывало на наличие взаимодействий между молекулами β-нафтиламина, которое каким-то образом предохраняет эти молекулы от воздействия легких газов. Последующие работы [3—7] показали, что это явление, характерное для соединений, обладающих системой сопряженных связей (кроме бензола), может служить, независимо от его механизма, весьма чувствительным методом исследования взаимодействий между молекулами, проявляющихся на больших расстояниях (порядка сотен ангстрем). Оказалось, что при достижении некоторой (определенной для данного вещества и температуры) концентрации c_0 паров ароматических соединений величина предельного ослабления поглощения $\varepsilon_\infty/\varepsilon_0$* перестает изменяться при дальнейшем понижении концентрации, т. е. при достаточно больших расстояниях между молекулами межмолекулярные взаимодействия практически перестают проявляться. Таким образом, наблюдая за изменением граничной концентрации c_0, можно изучать взаимодействия между молекулами. За меру таких взаимодействий мы принимаем концентрацию c_0 или соответствующую ей упругость паров p_0. Этим методом была исследована зависимость сил дальнодействия от строения молекул и показано, что по мере усиления сопряжения в ряду фталимидов происходит сдвиг спектров в длинноволновую сторону и усиление взаимодействий между молекулами [4,5]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена выяснению зависимости энергии взаимодействия ароматических молекул от температуры.

Измерения производились на установке для измерения спектров поглощения паров, описанной ранее [8]. Объектами исследований служили антрацен, 1,4-дифенилбутадиен-1,3, фталимид и его 3- и 4-аминопроизводные. В качестве легкого газа использовался гелий, который оказывает наибольшее действие на поглощение ароматических соединений. Упругость паров исследованных соединений была известна [9,10]. Результаты измерений упругостей паров p_0 и соответствующих им концентраций c_0, полученные в настоящей работе и в работе [4], представлены в таблице. Как видно из этих данных, степень межмолекулярных взаимодействий в зависимости от температуры для разных веществ изменяется неодинаково. При повышении температуры взаимодействия между молекулами 3- и 4-аминофталимидов и антрацена ослабляются, причем скорость изменения концентрации c_0 изменяется от молекулы к молекуле. Наибольшие изменения c_0 при повышении температуры на 90° наблюдаются у 4-аминофталимида, наименьшие — у антрацена. Несколько особое место занимает дифенилбутадиен, который исследовался более подробно, поскольку у него была обнаружена необычная зависимость от температуры величины предельного ослабления поглощения и темпа спадания кривых $\varepsilon_z/\varepsilon_0 = f(\bar{z})$ *

---

* ε_0 — коэффициент поглощения в отсутствие легкого газа; ε_∞ — коэффициент поглощения в присутствии больших количеств легкого газа.

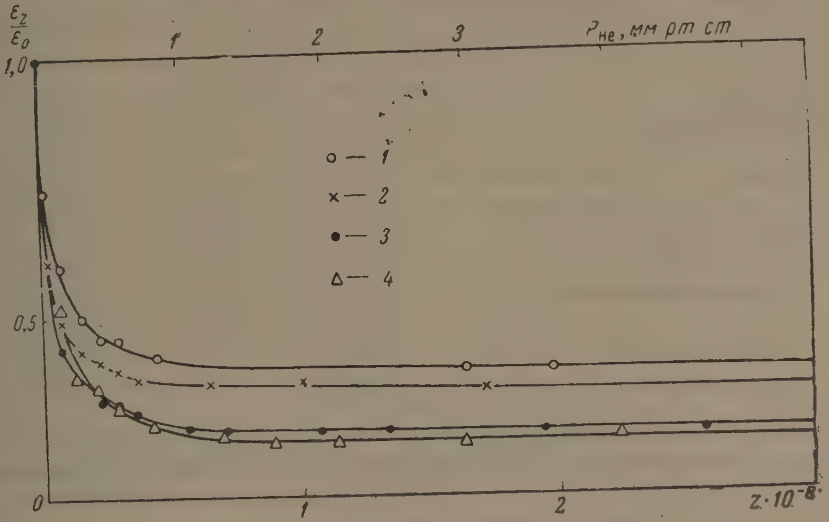


Рис. 1. Зависимость $\varepsilon_z/\varepsilon_0$ 1,4-дифенилбутадиена-1,3 ($p = 0{,}011$ мм рт. ст.) от числа столкновений и давления гелия: 1— $T = 225°$; 2— $T = 250°$; 3 — $T = 275°$; 4 — $T = 300°$

(рис. 1) при добавлении гелия. Оказалось, что в случае дифенилбутадиена при относительно низких температурах (ниже 275°) с повышением температуры (как и для других исследованных веществ) взаимодействия между молекулами ослабляются, причем скорость уменьшения энергии взаимодействия высока (такая же, как у 4-аминофталимида). По мере повышения температуры эта скорость падает и при температурах выше 275° меняет знак: взаимодействия между молекулами начинают возрастать. Такого рода поведение спектров дифенилбутадиена не связано с разложением вещества, ибо признаков разложения (появления налета на стенке кюветы, изменения поглощения со временем, изменений спектров) не было обнаружено.

На изменение характера взаимодействий указывают и другие факты. При исследовании зависимости величины $\varepsilon_\infty/\varepsilon_0$ от температуры было обнаружено, что при низких температурах и концентрациях ниже c_0 с повышением температуры $\varepsilon_\infty/\varepsilon_0$ сначала падает, а затем, начиная с определенной температуры, зависящей от свойств вещества и его концентрации, возрастает. Это возрастание в свете обнаруженных нами фактов, естественно, объясняется усилением межмолекулярных взаимодействий, которые, как известно [1, 2, 4, 5], предохраняют молекулы от воздействия легких газов.

Такое явление наблюдалось нами у дифенилбутадиена при температурах выше 360° (упругость паров 0,012 мм рт. ст., $p_0 = 0{,}044$ мм рт.ст. при 275°) и у фталимида при температурах выше 460° (упругость паров 0,35 мм рт.ст., $p_0 = 0{,}5$ мм рт. ст. при 223°). Для других веществ такие опыты не проводились, но и для них, видимо, можно ожидать подобных закономерностей.

---

* ε_z — коэффициент поглощения, зависящий от z, — числа межмолекулярных столкновений в секунду.

Далее, на существенные изменения в свойствах молекул при высоких температурах указывает зависимость спадания кривых $\varepsilon_z/\varepsilon_0 = f(z)$ (рис.1) от температуры. На рис. 2 показаны результаты пересчета этих кривых по формуле, описывающей зависимость уменьшения поглощения от числа столкновений z [6,7]. Из рис. 2 видно, что угол наклона, величина которого зависит от отношения c/c_0 [5], с ростом температуры постепенно уменьшается до температуры 275° (аналогичная зависимость наблюдается и у других исследованных веществ). При дальнейшем же повышении температуры угол наклона начинает возрастать.

Вещество	T, °C	p_0, мм рт. ст.	$c_0 \cdot 10^{-15}$, см³
Нафталин	200	1	20,4
Фталимид	223	0,5	9,7
4-Аминофталимид	260	0,15	2,7
	350	0,85	13,2
Антрацен	220	0,13	2,5
	311	0,22	3,6
3-Ацетиламинофталимид	223	0,05	0,97
3-Аминофталимид	221	0,03	0,59
	310	0,12	2,0
1,4-Дифенилбутадиен-1,3	225	0,027	0,52
	250	0,039	0,72
	275	0,044	0,77
	300	0,027	0,46
3-Диметиламино-6-аминофталимид	230	<0,02	<0,38

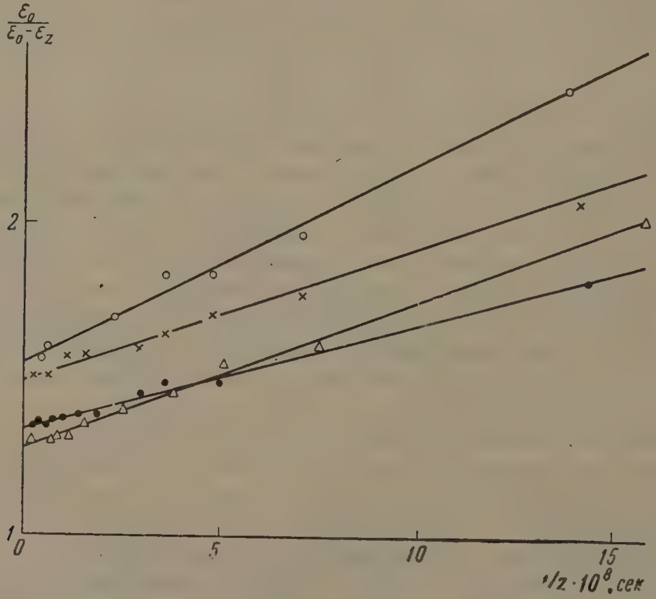


Рис. 2. Кривые рис. 1, исправленные с учетом зависимости уменьшения поглощения от числа столкновений [6,7]. Обозначения те же, что на рис. 1

Наблюдаемые зависимости трудно объяснить изменениями в строении молекул, связанными, например, с разложением вещества. Полученные данные позволяют предположить, что при высоких температурах наряду с взаимодействиями, наблюдавшимися нами при «низких» температурах, начинает проявляться новый тип взаимодействий, имеющий отличную от первых зависимость от темпеатуры. Этот новый тип взаимодействий безусловно имеет место и при более низких температурах, однако они вуалируются более сильными взаимодействиями первого типа.

Назовем взаимодействия между молекулами, проявляющиеся при «низких» температурах, взаимодействиями первого типа, а при «высоких» — взаимодействиями второго типа. Взаимодействия первого типа исследовались нами ранее совместно с Непорентом [4,5,11]. Было показано, что эти взаимодействия, проявляющиеся на больших расстояниях, связаны со свойствами электронной оболочки молекул с сопряженными связями, т. е. что эти взаимодействия можно интерпретировать как взаимодействия электронных осцилляторов. Энергия взаимодействия первого типа в пределах одного класса соединений (фталимиды) растет параллельно со сдвигом спектров поглощения в длинноволновую сторону, с усилением сопряжения и, следовательно, поляризуемости молекул. Эти закономерности подтверждаются результатами, полученными в настоящей работе (см. таблицу): при одинаковых температурах концентрация c_0 у фталимида и 4-аминофталимида, спектры поглощения которых расположены в наиболее коротковолновой области, больше, чем у других производных фталимида, исследованных ранее [4,11] (3-ацетиламино-, 3-амино- и 3-диметиламино-6-аминофталимиды). Результаты настоящей работы показывают, что взаимодействия первого типа ослабляются с повышением температуры. В предыдущих работах [4,5] мы полагали, что за эти взаимодействия ответственны дисперсионные силы, которые, согласно расчетам Коулсона и Дейвиса [12] для молекул с сопряженными связями (полиены), могут иметь большую величину, причем рост энергии взаимодействия $E_{\pi\pi}$ определяется резким возрастанием поляризуемости молекул с усилением сопряжения (или с удлинением длины сопряженной цепи):

$$E_{\pi\pi} = -16\frac{e^4a^4}{R^6\pi^9\beta}(2m+1)^5\cos^2\gamma\,(3\sin^2\gamma-1)^2, \tag{1}$$

где m — число двойных связей в молекуле; γ — угол, определяющий взаимное расположение взаимодействующих сопряженных цепей; R — расстояние между молекулами; e — заряд электрона; a — расстояние между атомами в молекуле; β — резонансный интеграл между соседними атомами.

Предположение о дисперсионном характере наблюдаемых нами взаимодействий, казалось бы, противоречит известному факту о независимости дисперсионных сил от температуры. Однако это справедливо только для сферических изотропных осцилляторов. Из соотношения (1) следует, что энергия взаимодействия π-электронов двух молекул зависит от взаимного положения осцилляторов и, следовательно, в таком случае зависимость от температуры не исключается. Наблюдаемая нами сильная зависимость от температуры в основном, видимо, определяется все же не этим фактором, а изменением поляризуемости молекул, зависящей от состояния сопряженной системы. Всякие, даже небольшие нарушения сопряжения, которые могут возникнуть в результате возбуждения низкочастотных крутильных или деформационных колебаний с повышением температуры, оказывают существенное влияние на состояние сопряженной системы π-электронов [13—15], что должно приводить, как правило, к уменьшению поляризуемости и, следовательно, к ослаблению межмолекулярных взаимодействий.

За недостатком экспериментальных данных трудно сказать с достаточной достоверностью, какова природа второго типа взаимодействий. Мы пока знаем только, что взаимодействия этого типа усиливаются с ростом температуры. В последние годы появился ряд работ, посвященных проблеме взаимодействия сложных биологических систем (макромолекул), проявляющегося на больших расстояниях. Мюллер [16] считает, что за взаимодействия сложных биологических систем ответственно взаимодействие термически возбужденных идентичных или почти идентичных колебательных состояний.

Йос, Бейд и Еле [17,18], рассматривая взаимодействия между макромолекулами, приходят к выводу, что энергия межмолекулярных взаимодействий может быть представлена суммой двух величин: взаимодействи электронных осцилляторов и взаимодействия низкочастотных классических осцилляторов, ответственных за поглощение в инфракрасной области. Наблюдавшееся нами усиление второго типа взаимодействий с росто температуры позволяет предположить, что в этом случае имеет место взаимодействие возбужденных колебательных осцилляторов. В очень сложных молекулярных системах вклад взаимодействия колебательных осцилляторов в общую величину энергии взаимодействия молекулы может быт достаточно большим уже при комнатной температуре; в случае же мене сложных молекул, являющихся предметом настоящего исследования, эт взаимодействия становятся заметными только при достаточно высоки температурах.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Б. С. Непоренту, под руководством которого выполнена настоящая работа.

Цитированная литература

1. Непорент Б. С., Диссертация.— ГОИ, 1945.
2. Непорент Б. С., Докл. АН СССР, **72**, 35 (1950).
3. Непорент Б. С., Солодовников А. А., Оптика и спектроскопия, **1** 951 (1956).
4. Непорент Б. С., Клочков В. П., Оптика и спектроскопия, **3**, 529 (1957)
5. Клочков В. П., Диссертация.— ГОИ, 1958.
6. Непорент Б. С., Оптика и спектроскопия, **4**, 703 (1958).
7. Непорент Б. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1051 (1958).
8. Клочков В. П., Ж. физ. химии, **29**, 1432 (1955).
9. Клочков В. П., Ж. физ. химии, **30**, 2823 (1956).
10. Клочков В. П., Ж. физ. химии, **32**, 1177 (1958).
11. Непорент Б. С., Клочков В. П., Докл. АН СССР, **114**, 524 (1957).
12. Coulson C. A., Davies P. L., Trans. Faraday Soc., **48**, 777 (1952).
13. Теренин А. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **9**, 305 (1945).
14. Феофилов П. П., Докл. АН СССР, **57**, 447 (1947).
15. Применение спектроскопии в химии.— ИЛ, М., 1959.
16. Müller H. J., Proc. Roy. Soc., B, **134**, 1 (1947).
17. Yos J. M., Bade W. L., Jehle H., Proc. Nat. Acad. Sci., **43**, 341 (1957).
18. Jehle H., Proc. Nat. Acad. Sci., **43**, 847 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. А. БОРИСЕВИЧ и В. А. ТОЛКАЧЕВ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

1. Выход люминесценции является существенной характеристикой процесса преобразования поглощенной световой энергии сложными молекулами. Изучению выхода флуоресценции паров сложных органических молекул посвящен ряд работ [1—7]. В этих работах определялся относительный и абсолютный выход паров и систематически изучалась зависимость квантового выхода от частоты возбуждающего излучения. В работах [3—6] измерялся также выход паров β-нафтиламина и замещенных фталимида для двух-трех температур в интервале, не превышающем 100°. Было обнаружено, что при повышении температуры, как и при увеличении стоксовой частоты возбуждающего излучения, флуоресценция паров тушится. Согласно представлениям, развитым Непорентом [3], уменьшение выхода флуоресценции паров при увеличении частоты возбуждающего излучения и температуры связано с ростом вероятности безызлучательных переходов.

Позднее Кундзич [8], изменяя температуру в более широких пределах, получил визуальным методом качественно другую температурную зависимость выхода стоксовой флуоресценции паров производных фталимида. При повышении температуры выход вначале быстро рос, при некоторой температуре достигал максимального значения, а затем падал. Описанная Кундзичем зависимость выхода паров от температуры не нашла объяснения.

В настоящей работе проведено изучение выхода стоксовой и антистоксовой флуоресценции паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида, 3-аминофталимида и 1,4-диоксиантрахинона (хинизарина) при изменении температуры паров в сравнительно широком интервале.

2. Как известно, для определения зависимости выхода флуоресценции от температуры необходимо измерить интенсивности люминесценции и поглощения вещества при соответствующих температурах. Измерение интенсивности флуоресценции паров производилось на высокочувствительном фотоэлектрическом спектрометре, аналогичном описанному в [6]. Исследуемые перегретые пары находились в кварцевой кювете, связанной с вакуумной установкой. Вакуум доводился до 10^{-5} мм рт.ст. Давление паров задавалось температурой печи, в которую помещали отросток кюветы с кристаллами вещества. Рабочая часть кюветы находилась в другой печи, определявшей температуру паров. Во всех опытах температура второй печи была выше температуры печи, задающей упругость паров. Особое внимание было обращено на термостатирование печей. Ошибка в измерении относительной интенсивности флуоресценции с учетом возможных колебаний температуры и давления паров не превышала 3%.

Поглощение паров определялось при помощи фотоэлектрической установки, собранной на базе спектрофотометра СФ-4. Термостатирование и получение вакуума осуществлялось так же, как и при исследовании флуоресценции. Длина кюветы, в которой измерялось поглощение паров, равнялась 40 см.

3. В проведенных опытах нижняя граница температур, для которых измерялся выход, определялась возможностью измерения поглощения паров. На рис. 1 приведены данные непосредственных измерений зависимости интенсивности I стоксовой флуоресценции паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида (*1*,*2*) и оптической плотности D паров этого вещества (*I*,*II*)

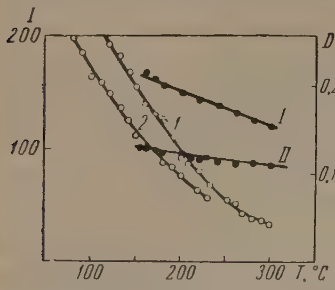


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности флуоресценции (*1*, *2*) и оптической плотности (*I*, *II*) паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида: *1*, *I* — $\lambda_в = 436$ mμ; *2*, *II* — $\lambda_в = 405$ mμ

от температуры T. Если измерения I можно было вести без труда при упругости паров $p = 1 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. [*] и благодаря этому начать измерения от $T = 80°$ при возбуждении флуоресценции длиной волны $\lambda_в = 405$ $m\mu$ (кривая *2*), то надежно измерить D в максимуме полосы поглощения ($\lambda_в = 436$ $m\mu$) можно было только при упругостях паров выше $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. (кривая *1*).

Из рис. 1 видно, что интенсивность флуоресценции, начиная от сравнительно низких температур паров (80÷100°), монотонно убывает с ростом температуры. Оптическая плотность паров убывает медленно и практически линейно. Поэтому характер зависимости выхода от температуры будет определяться главным образом кривой интенсивности. Температурное тушение флуоресценции паров полностью обратимо, т. е. при уменьшении температуры паров интенсивность флуоресценции восстанавливается до первоначального значения.

Следует отметить, что изучение зависимости коэффициента поглощения от температуры представляет также самостоятельный интерес. По условиям опыта при изменении температуры паров упругость паров оставалась постоянной и, следовательно, концентрация паров с повышением температуры уменьшалась пропорционально T. Соответствующий расчет коэффициента поглощения по измеренным оптическим плотностям показывает, что коэффициент поглощения в максимуме первой полосы поглощения для изученных веществ растет с температурой медленно. Так, для 1,4-диоксиантрахинона изменение температуры на 230° приводит к увеличению коэффициента поглощения всего лишь на 10%. Коэффициент поглощения для длин волн антистоксового возбуждения с увеличением температуры паров растет значительно быстрее. Например, при повышении температуры паров 1,4-диоксиантрахинона на 200° коэффициент поглощения возрастает более чем в 10 раз. Несколько медленнее растет поглощение для антистоксового возбуждения в случае паров фталимидов.

4. Зависимость выхода флуоресценции паров трех изученных веществ от температуры для различных длин волн возбуждающего излучения иллюстрируется рис. 2. За единицу принято максимальное значение выхода для данной $\lambda_в$, полученное при наиболее низкой температуре. Сплошными линиями изображен выход стоксовой флуоресценции паров, пунктирными — антистоксовой [**]. Из рис. 2 следует прежде всего, что выход стоксовой и антистоксовой флуоресценции паров при увеличении температуры

---

[*] Значения упругости паров фталимидов взяты из работы Клочкова [9].

[**] Зависимость выхода флуоресценции паров исследуемых фталимидов от длины волны возбуждающего излучения изучалась ранее в работах [5, 6]. В случае паров 1,4-диоксиантрахинона возбуждение $\lambda_в = 546$ mμ приходится на максимум полосы флуоресценции, и возникающую при таком возбуждении флуоресценцию можно считать антистоксовой.

монотонно убывает. Никаких максимумов на кривых вывода не наблюдается.

Пользуясь полученными кривыми зависимости выхода от температуры и зависимостями выхода от $\nu_в$, заимствованными из [6], можно определить по методу [3] теплоемкость $C_{кол}$ изучаемых фталимидов. Расчет для паров 3,6-тетраметилдиамино- и 3-аминофталимидов дает, соответственно, значения теплоемкостей 69 и 61 кал/моль град, которые удовлетворительно согласуются с найденными ранее [6]. Зная теплоемкости молекул, легко сопоставить кривые зависимости выхода от $\nu_в$ и T. Для этого на рис. 3 по оси абсцисс принят единый масштаб, соответствующий относительному изменению запаса колебательной энергии молекул оптическим и термическим путем. По оси ординат в обоих случаях отложены логарифмы абсолютных значений квантового выхода. Это оказалось возможным, поскольку для изучаемых фталимидов известны абсолютные значения квантового выхода для различных $\nu_в$ при постоянной температуре.

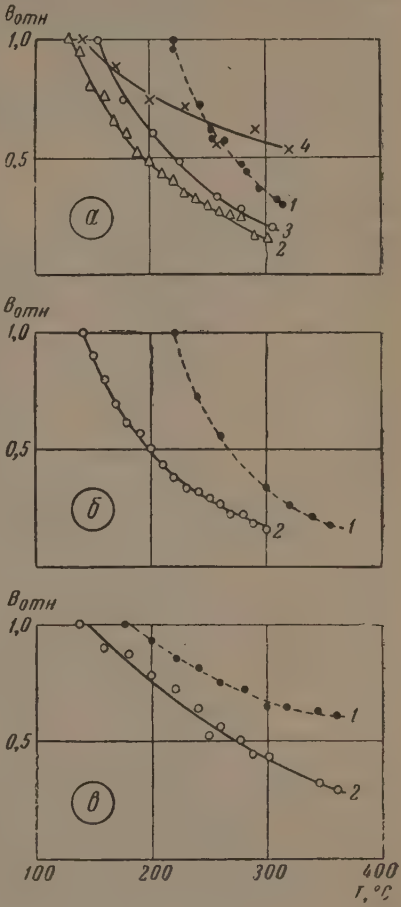


Рис. 2. Температурные зависимости относительного выхода флуоресценции: *а* — 3,6-тетраметилдиаминофталимид: *1* — $\lambda_в = 546$ mμ; *2* — $\lambda_в = 436$ mμ; *3* — $\lambda_в = 405$ mμ; *4* — $\lambda_в = 313$ mμ; *б* — 3-аминофталимид: *1* — $\lambda_в = 405$ mμ; *2* — $\lambda_в = 365$ mμ; *в* — 1,4-диоксиантрахинон: *1* — $\lambda_в = 546$ mμ; *2* — $\lambda_в = 436$ mμ

Из рис. 3 следует, что увеличение запаса колебательной энергии сложных молекул термическим способом приводит к экспоненциальному падению выхода как стоксовой, так и антистоксовой флуоренсценции. Увеличение запаса колебательной энергии сложных молекул оптическим путем приводит к экспоненциальному падению квантового выхода только при стоксовом возбуждении, в пределах первой полосы поглощения. Увеличение $\nu_в$ при переходе к возбуждению во второй полосе поглощения паров 3-аминофталимида ($\lambda_в = 313$ mμ) и 3,6-тетраметилдиаминофталимида ($\lambda_в = 334$ и 313 mμ) сопровождается более медленным падением выхода. При повышении температуры паров последнего вещества выход флуоресценции возбужденной $\lambda_в = 313$ mμ уменьшается также медленнее, чем флуоресценции, возбужденной $\lambda_в = 405$ и 436 mμ. Отклонение от экспоненциального закона изменения выхода при больших $\nu_в$ следует связать с отклонением от экспоненциальной зависимости вероятности безызлучательных переходов d при больших значениях колебательной энергии молекул. Однако возможно, что вероятность излучательных переходов f, начиная от некоторых значений колебательной энергии молекул, не сохраняет постоянным своего значения.

Таким образом, об эквивалентности оптического и термического способов изменения запаса колебательной энергии молекул можно говорить только для случая стоксового возбуждения.

По скорости и характеру изменения выхода с температурой антистоксова и стоксова флуоресценции, возбужденные в пределах первой полосы поглощения, не отличаются между собой. Это подтверждает вывод, сделанный ранее при изучении влияния посторонних газов на выход флуоресценции паров [10], что молекулы, ответственные за появление антистоксовой флуоресценции, близки по энергетическим свойствам к молекулам, ответственным за появление флуоресценции, возбужденной в прилегающей стоксовой области. Несмотря на резкое возрастание с повышением температуры коэффициента поглощения для антистоксового возбуждения, выход антистоксовой флуоресценции паров изученных веществ уменьшается при этом экспоненциально. Если бы было справедливо предположение о том, что антистоксово падение выхода связано с наличием невозбуждающего поглощения [6, 11], то с ростом температуры выход антистоксовой флуоресценции должен был бы не падать, а расти.

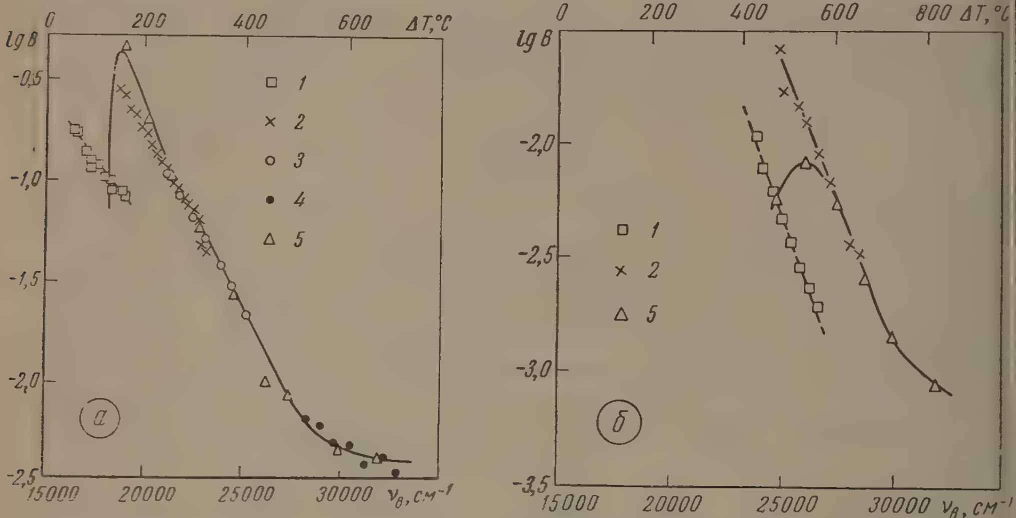


Рис. 3. Зависимости выхода флуоресценции паров от их температуры (*1*—*4*) и частоты возбуждающего излучения (*5*): *а* — 3,6-тетраметилдиаминофталимид: *1* — $\lambda_в = 546$ mμ; *2* — 436 mμ; *3* — 405 mμ; *4* — 313 mμ; *5* — $T = 285$°C; *б* — 3-аминофталимид: *1* — $\lambda_в = 405$ mμ; *2* — 365 mμ; *5* — T — 265°C

Институт физики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Теренин А. Н., Непорент Б. С., Вартанян А. Т., Trans. Faraday Soc., **35**, 39 (1939).
2. Непорент Б. С., Ж. физ. химии, **13**, 965 (1939).
3. Непорент Б. С., Ж. физ. химии, **21**, 1111 (1947).
4. Борисевич Н. А., Зелинский В. В., Непорент Б. С., Докл. АН СССР, **94**, 37 (1954).
5. Непорент Б. С., Борисевич Н. А., Докл. АН СССР, **94**, 447 (1954).
6. Непорент Б. С., Борисевич Н. А., Оптика и спектроскопия, **1**, 143 (1956).
7. Кундзич Г. А., Шишловский А. А., Докл. АН СССР, **97**, 429 (1954).
8. Кундзич Г. А., Диссертация.— Киев, 1955.
9. Клочков В. П., Ж. физ. химии, **30**, 2823 (1956).
10. Борисевич Н. А., Непорент Б. С., Оптика и спектроскопия, **1**, 536 (1956).
11. Тумерман Л. А., Тр. физ. ин-та АН СССР, **1**, вып. 4, 77, (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

П. А. АПАНАСЕВИЧ и Г. С. КРУГЛИК

УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЗОНАНСНОГО СВЕЧЕНИЯ ПАРОВ

В 1909 г. Вуд впервые наблюдал зеркальное отражение света парами ртути. Он обнаружил [1], что при повышении давления ртутных паров в резонансном сосуде диффузное резонансное испускание линии 2537 Å постепенно переходит в зеркальное отражение, подобное отражению на металлах. Максимальное диффузное излучение линии 2537 Å наблюдается при давлении насыщенных паров ртути, соответствующем температуре в резонансном сосуде около 100° ($p = 0{,}3$ мм. рт.ст.; в кубике со стороной, равной длине волны, находится около 125 атомов ртути). При повышении температуры резонансного сосуда, а следовательно, и давления насыщенных ртутных паров интенсивность диффузного резонансного излучения уменьшается, и уже при температуре 270° ($p = 124$ мм. рт.ст.; в кубике со стороной, равной длине волны, находится около 35000 атомов ртути) диффузное излучение отсутствует практически полностью и все резонансное свечение наблюдается только в направлении зеркального отражения.

Позже зеркальное отражение резонансного излучения парами металлов изучалось многими авторами [2—8]. Оно наблюдалось на парах кадмия [2, 5, 6, 8] и на парах щелочных металлов [7, 8]. Установлено, что зеркальное отражение на парах носит селективный характер, что оно тушится значительно слабее, чем диффузное резонансное излучение, что в процессе этого явления не происходит изменения частоты излучения [3], что при облучении паров линейно поляризованным светом отраженный свет имеет эллиптическую поляризацию и т. п. Однако в литературе нет последовательной теоретической трактовки этого явления, удовлетворительно объясняющей его свойства. Обычно при интерпретации экспериментальных данных по зеркальному отражению на парах пользуются представлениями классической теории, часто не приводящей к хорошему согласию с опытом. Квантовоэлектродинамическая теория этого явления отсутствует. Имеются лишь отдельные замечания относительно трактовки когерентного преобразования излучения в рамках квантовой электродинамики [9, 10]. В то же время ясно, что детальное теоретическое рассмотрение этого явления имеет не только чисто научный интерес, но и практическое значение: оно может успешно использоваться для определения вероятностей переходов атомов, а также для изучения взаимодействия между атомами. В настоящем сообщении в рамках квантовой электродинамики рассматривается угловое распределение резонансного излучения при различных плотностях светящегося пара.

Диффузное резонансное испускание представляет собой процесс преобразования света совокупностью атомов, расстояние между которыми настолько велико, что отсутствует какое-либо постоянное соотношение фаз между ними. Для его описания применима теория преобразования света на одном атоме [11]. Зеркальное отражение резонансного излучения парами показывает, что при некоторой плотности паров отдельные атомы преобразуют свет не независимо. Поэтому при его трактовке необходимо исходить из рассмотрения преобразования света совокупностью одинаковых частиц как единой системой.

Пусть имеется система, состоящая из N одинаковых атомов. Для простоты предположим, что атомы обладают только двумя энергетическими уровнями и что их взаимодействием и тепловым движением в первом приближении можно пренебречь. Если такая система атомов находится в поле электромагнитного излучения, то ее поведение в представлении чисел заполнения описывается уравнениями (1), вытекающими из уравнения Шредингера:

$$ih\frac{\partial C_{N_1N_2(n_\varkappa)}}{\partial t}=\sqrt{\frac{N_2(N_1+1)}{N^2}}\sum_{\varkappa'}\frac{H_{21}^{(\varkappa')}\sqrt{n_{\varkappa'}+1}}{\sqrt{\omega_{\varkappa'}}}e^{i(\omega_{21}-\omega_{\varkappa'})t}C_{N_1+1,\,N_2-1(n_\varkappa+\delta_{\varkappa\varkappa})}+$$

$$+\sqrt{\frac{N_1(N_2+1)}{N^2}}\sum_{\varkappa'}\frac{H_{12}^{(\varkappa')}\sqrt{n_{\varkappa'}}}{\sqrt{\omega_{\varkappa'}}}e^{-i(\omega_{21}-\omega_{\varkappa'})t}C_{N_1-1,\,N_2+1(n_\varkappa-\delta_{\varkappa\varkappa'})}, \tag{1}$$

где

$$H_{12}^{(\varkappa')}=(H_{21}^{(\varkappa')})^*=\sqrt{2\pi h}\,i\omega_{12}p_{12}\sum_{s=1}^{N}\cos(\widehat{\mathbf{p}_s\mathbf{e}_{\varkappa'}})\,e^{-i\mathbf{K}'\mathbf{R}_s}e^{i(\alpha_2^{(s)}-\alpha_1^{(s)})}. \tag{2}$$

В (1) и (2) приняты следующие обозначения: $C_{N_1N_2(n_\varkappa)}$ — амплитуда вероятности того, что N_1 атомов находятся в первом (основном) состоянии, N_2 атомов находятся во втором состоянии и в поле имеется $n_1, n_2, \ldots n_\varkappa, \ldots$ фотонов; $n_\varkappa$, $\omega_\varkappa$, $\mathbf{K}$ и $\mathbf{e}_\varkappa$ — количество, частота, волновой вектор и вектор поляризации фотонов сорта $\varkappa$; p_s и p_{12} — дипольный момент s-го атома и матричный элемент его абсолютной величины; ω_{21} — собственная частота атома; $\alpha_i^{(s)}$ — произвольная фаза s-го атома в i-ом состоянии, R_s — радиус-вектор центра тяжести s-го атома.

Решая уравнения (1) для процесса переходов

$$N_1N_2(n_\varkappa)\to N_1-1,\ N_2+1(n_\varkappa-\delta_{\varkappa\varkappa'})\to N_1N_2(n_\varkappa-\delta_{\varkappa\varkappa'}+\delta_{\varkappa\varkappa''}),$$

в результате которых и происходит преобразование света, по методу, изложенному в [11], легко найти интенсивность преобразованного света. Если первичное излучение распространяется в направлении $\mathbf{K}'$, то поток энергии вторичного излучения, распространяющийся в направлении $\mathbf{K}''$, равен

$$I(\mathbf{K}'\to\mathbf{K}'')=I_0\cdot\sum_{s,\,r}\cos(\widehat{\mathbf{p}_s\mathbf{e}_{\varkappa''}})\cos(\widehat{p_s\mathbf{e}_{\varkappa'}})\cos(\widehat{p_r\mathbf{e}_{\varkappa'}})\cos(\widehat{\mathbf{p}_r\mathbf{e}_{\varkappa''}})\,e^{i(\mathbf{K}'-\mathbf{K}'')(\mathbf{R}_s-\mathbf{R}_r)}, \tag{3}$$

где $|\mathbf{K}'|=|\mathbf{K}''|$, а I_0 — часть выражения, не зависящая от направлений распространения и поляризации первичного и вторичного фотонов.

Выражение (3) описывает интенсивность вторичного свечения при некотором определенном расположении атомов в пространстве. Чтобы получить величину интенсивности, наблюдаемую на опыте, необходимо усреднить (3) по всем возможным положениям атомов и ориентациям их дипольных моментов. В общем случае такое усреднение представляет собой сложную задачу. Однако в случае сильно разреженного и в случае достаточно плотного газа результат усреднения можно оценить сравнительно просто. Рассмотрим эти два случая.

1. Сильно разреженные пары (расстояние между атомами сравнимо или больше длины световой волны). Если газ разрежен настолько, что средние расстояния между атомами сравнимы или больше длины волны излучения, то при тепловом движении атомов фазовый множитель в (3) может принимать любые значения от -1 до $+1$. Поэтому

среднение по расстояниям между атомами при **K**′, отличных от **K**″, дает

$$I(\mathbf{K}' \to \mathbf{K}'') = I_0 \sum_s \cos^2(\widehat{\mathbf{p}_s \mathbf{e}_{\varkappa''}}) \cos^2(\widehat{\mathbf{p}_s \mathbf{e}_{\varkappa'}}). \tag{4}$$

Таким образом, в этом случае интенсивность вторичного свечения не ависит от направления распространения излучения, т. е. наблюдается иффузное преобразование света. От направления векторов поляризации ервичного и вторичного излучения она все же зависит. Предполагая, то атомы ориентированы изотропно, и заменяя каждое слагаемое в умме (4) его средним значением, легко показать, что

$$I(\mathbf{K}' \to \mathbf{K}'') = I_0 N \frac{1}{15} [1 + 2\cos^2(\widehat{\mathbf{e}_{\varkappa'} \mathbf{e}_{\varkappa''}})]. \tag{5}$$

Диффузное резонансное излучение, наблюдаемое на насыщенных парах ртути при 100°, когда среднее расстояние между атомами равно $^1/_5$ длины световой волны, как раз соответствует рассмотренному случаю.

2. Плотные пары (среднее расстояние между атомами значительно меньше длины световой волны). Из опыта известно, что при большой плотности паров в резонансном сосуде резонансное излучение наблюдается лишь в тонком слое, прилегающем к передней стенке сосуда. В этом случае нет необходимости рассматривать весь газ в объеме, а надо учитывать только преобразование света атомами, образующими тонкий слой. Поэтому мы предположим, что атомы заполняют некоторый плоский слой, толщина которого меньше длины волны.

При плотной упаковке атомов весь объем слоя, занимаемого рассматриваемыми парами, можно разделить на элементарные объемы, содержащие большое число атомов, однако имеющие малые, по сравнению с длиной волны, размеры. Поэтому суммирование в (3) можно провести в два этапа: сперва просуммировать по атомам, входящим в один элементарный объем, в пределах которого фазовый множитель можно считать постоянным, а потом провести суммирование по всем элементарным объемам:

$$I(\mathbf{K}' \to \mathbf{K}'') = I_0 \sum_{i,\, j} e^{i(\mathbf{K}'-\mathbf{K}'')(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)} \times$$

$$\times \sum_s^{v_i} \cos(\widehat{\mathbf{p}_s \mathbf{e}_{\varkappa'}}) \cos(\widehat{\mathbf{p}_s \mathbf{e}_{\varkappa''}}) \sum_r^{v_j} \cos(\widehat{\mathbf{p}_r \mathbf{e}_{\varkappa'}}) \cos(\widehat{\mathbf{p}_r \mathbf{e}_{\varkappa''}}), \tag{6}$$

где R_i — радиус-вектор некоторой средней точки i-го элементарного объема. Так как в каждый элементарный объем входит большое число атомов, то сумму по элементарному объему v_i можно представить в виде

$$\sum_s^{v_i} \cos(\widehat{\mathbf{p}_s \mathbf{e}_{\varkappa'}}) \cos(\widehat{\mathbf{p}_s \mathbf{e}_{\varkappa''}}) = a(\mathbf{e}_{\varkappa'}, \mathbf{e}_{\varkappa''}) N_i, \tag{7}$$

здесь $a(\mathbf{e}_{\varkappa'}, \mathbf{e}_{\varkappa''})$ — среднее по всем ориентациям $\mathbf{p}_s$ от произведения косинусов; N_i — число атомов в объеме v_i, равное

$$N_i = N_0 v_i + \Delta N_i, \tag{8}$$

где N_0 — средняя плотность частиц; ΔN_i — отклонение числа частиц в объеме v_i от среднего значения $N_0 v_i$. В случае изотропной ориентации атомов легко показать, что

$$a(\mathbf{e}_{\varkappa'}, \mathbf{e}_{\varkappa''}) = \frac{1}{3} \cos(\widehat{\mathbf{e}_{\varkappa'} \mathbf{e}_{\varkappa''}}).$$

Подставляя (7) и (8) в (6) и производя усреднение по отклонениям ΔN_i (флуктуациям), получим

$$I(\mathbf{K}'\to\mathbf{K}'') = I_0 a^2 (\mathbf{e}_{\varkappa'}\mathbf{e}_{\varkappa''}) \sum_{i,\, j} e^{i(\mathbf{K}'-\mathbf{K}'')(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)} (N_0 v_i v_j + \Delta N_i^2 \delta_{ij}). \qquad (9)$$

Таким образом, интенсивность вторичного свечения плотного пара состоит из двух частей: одна часть интенсивности пропорциональна флуктуациям плотности атомов и не зависит от направления $\mathbf{K}'$ и $\mathbf{K}''$, т. е. представляет собой диффузное излучение; учитывая, что число элементарных объемов равно V/v, ее можно записать в виде

$$I_{\text{диф}}(\mathbf{K}'\to\mathbf{K}'') = I_0 a^2 (\widehat{\mathbf{e}_{\varkappa'}\mathbf{e}_{\varkappa''}}) V \frac{\overline{\Delta N^2}}{v}; \qquad (10)$$

вторая часть излучения (9) пропорциональна N_0^2. Заменяя суммирование по элементарным объемам интегрированием по всему плоскому слою, имеем

$$I_{\text{зерк}}(\mathbf{K}'\to\mathbf{K}'') = \begin{cases} I_0 a^2 V^2 N_0^2 & \text{при } [\mathbf{K}'-\mathbf{K}'', \mathbf{h}] = 0 \\ 0 & \text{при } [\mathbf{K}'-\mathbf{K}'', \mathbf{h}] \neq 0, \end{cases} \qquad (11)$$

где $\mathbf{h}$ — вектор нормали к слою. Из (11) видно, что эта часть свечения может наблюдаться лишь в направлении падающего света $\mathbf{K}' = \mathbf{K}''$ (свет, прошедший через слой) и в направлении зеркального отражения (вектор $\mathbf{K}' - \mathbf{K}''$ параллелен $\mathbf{h}$). Если вместо $\overline{\Delta N^2}$ подставить его значение в случае идеального газа ($N_0 v$), то из соотношения $I_{\text{диф}} : I_{\text{зерк}} \sim 1/VN_0$ видно, что диффузное излучение составляет ничтожную долю зеркального отражения. Насыщенные пары ртути при 270°, когда на длине волны укладывается в среднем 33 атома, видимо, хорошо удовлетворяют условию большой плотности пара. Поэтому преобразование света частоты 2537 Å ртутными парами при 270° приводит лишь к его отражению.

Институт физики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Wood R. W., Phys. Z., **10**, 425 (1909).
2. Wood R. W., Phys. Z., **13**, 359 (1912); Phil. Mag., **44**, 1105 (1922).
3. Rump W., Z. Phys., **29**, 196 (1924).
4. Schnettler O., Z. Phys., **65**, 55 (1930).
5. Spitzer M., Compt. rend. Acad. sci, **241**, 631 (1953); Ibid., **244**, 2036 (1957).
6. Welsh H. L., Kastner J., Lauriston A. C., Canad. J. Research A, **28**, 93 (1950).
7. Lauriston A. C., Welsh H. L., Canad. J. Phys., **29**, 217 (1951).
8. Galt J. A. Welsh H. L., Canad. J. Phys., **35**, 98 (1958); Ibid., **35**, 114 (1957).
9. Weisskopf V., Ann. Phys., **9**, 23 (1931).
10. Гайтлер В., Квантовая теория излучения.— ИЛ, 1956.
11. Апанасевич П. А., Тр. Ин-та физ. и мат. АН БССР, вып. 2, 55 (1957); Оптика и спектроскопия, **5**, 97 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. П. ГРИБКОВСКИЙ и Б. И. СТЕПАНОВ

О СОВПАДЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ КЛАССИЧЕСКОЙ И КВАНТОВОЙ ТЕОРИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЕТА С ГАРМОНИЧЕСКИМ ОСЦИЛЛЯТОРОМ

При рассмотрении процессов поглощения и испускания света квантовую систему частиц с двумя уровнями энергии часто моделируют классическими гармоническими осцилляторами. Это находится в согласии с принципом соответствия. Однако расчеты показывают [1, 2], что система частиц с двумя уровнями энергии обладает рядом чисто квантовых свойств (в частности, зависимостью мощности поглощения и поляризации от температуры окружающей среды и плотности возбуждающего света), которые полностью утрачиваются, если перейти к классическим осцилляторам.

Расхождение результатов классической и квантовой теорий иногда рассматривается как недостаток классической теории. В данном случае такое мнение не обосновано, так как здесь сравниваются оптические свойства совершенно различных моделей вещества.

Чтобы выяснить границы применимости классической теории гармонического осциллятора, необходимо и в квантовой теории рассматривать взаимодействие света с квантовым гармоническим осциллятором. Такая постановка задачи кажется довольно очевидной и единственно правильной. Между тем, до сих пор квантовый осциллятор, как правило, разбивали на отдельные пары уровней и изучали излучение, возникающее при переходах осциллятора между выделенной парой уровней. Полученные таким образом приближенные результаты сравнивали с точными результатами классической теории и приходили к выводу, что результаты двух теорий совпадают только в случае, когда осциллятор возбужден на высокие энергетические уровни [3]. Последовательное сопоставление результатов классической и квантовой теорий до сих пор отсутствовало.

Ниже излагаются результаты квантовомеханических расчетов взаимодействия света с гармоническим осциллятором. Во всех расчетах осциллятор с его бесконечной совокупностью энергетических уровней рассматривается как единое целое. Это дало возможность до конца решить поставленную задачу и получить ряд новых результатов.

Поглощение

В классической теории Кравцом [4] было установлено, что интегральный по частоте коэффициент поглощения (интеграл Кравца) не зависит ни от температуры, ни от интенсивности возбуждающего света.

Для вычисления интегрального поглощения и испускания гармонического осциллятора в квантовой теории удобнее всего воспользоваться вероятностным методом расчета. Исходные уравнения этого метода — уравнения баланса частиц на энергетических уровнях вытекают из основных уравнений квантовой электродинамики [5].

Рассмотрим совокупность n гармонических осцилляторов, взаимодействующих с внешним излучением, плотность энергии которого равна s, а частота совпадает с собственной частотой осциллятора. В общем случае мощность поглощения $W_{\text{погл}}$ выражается суммой:

$$W_{\text{погл}} = \sum_{v=0}^{\infty} [n_v(s, T, t) B_{v,\,v+1} s - n_{v+1}(s, T, t) B_{v+1,\,v} s] h\nu_0, \tag{1}$$

где $n_v(s, T, t)$ — число осцилляторов на уровне v;

$$B_{v+1,\,v} = B_{v,\,v+1} = (v+1) B_0 = (v+1)\frac{\pi e^2}{3mh\nu_0} — \tag{2}$$

коэффициенты Эйнштейна для вынужденных переходов между уровнями v и $v+1$. Числа $n_v(s, T, t)$ зависят от плотности возбуждающего света, температуры и времени t.

Следуя [1, 6], мы рассмотрим здесь вынужденное испускание как отрицательное поглощение. Учитывая, что согласно (2) $B_{v,\,v+1} - B_{v,\,v-1} = B_0$, получим из (1) мощность поглощения n гармонических осцилляторов:

$$W_{\text{погл}} = nB_0 sh\nu_0 = n\frac{\pi e^2}{3m} s. \tag{3}$$

Как видно из (3), мощность поглощения гармонического осциллятора не зависит от функции распределения, а следовательно, и от температуры окружающей среды. Линейная зависимость $W_{\text{погл}}$ от s свидетельствует о строгом соблюдении закона Бугера. Выражение (3) в точности совпадает с результатом классической теории.

Люминесценция. Законы разгорания и затухания

При наличии теплового излучения плотности u мощность люминесценции можно представить в виде [1]:

$$W_{\text{люм}}(t) = \sum_{v=1}^{\infty} [n_v(s, T, t)(A_{v,\,v-1} + B_{v,\,v-1} u) - n_{v-1}(s, T, t) B_{v-,1v} u] h\nu_0, \tag{4}$$

где

$$A_{v,\,v-1} = vA_0 = v\frac{8\pi e^2 \nu_0^2}{3mc^3} — \tag{5}$$

вероятность спонтанного перехода с уровня v на $v-1$. Распределение осцилляторов по энергетическим уровням n_v удовлетворяет следующей системе уравнений:

$$\frac{d}{dt} n_v(s, T, t) = -n_v(s, T, t)[A_{v,\,v-1} + B_{v,\,v-1}(u+s) + B_{v,\,v+1}(u+s)] + \\ + n_{v+1}(s, T, t)[A_{v+1,\,v} + B_{v+1,\,v}(u+s)] + n_{v-1}(s, T, t) B_{v-1,\,v}(u+s). \tag{6}$$

Дифференцируя (4) по времени и используя (5), получим после несложных преобразований:

$$\frac{d}{dt} W_{\text{люм}}(t) + A_0 W_{\text{люм}}(t) = A_0 n\frac{\pi e^2}{3m} s. \tag{7}$$

Решая уравнение (7), получим:

$$W_{\text{люм}}(t) = Ce^{-A_0 t} + n\frac{\pi e^2}{3m} s, \tag{8}$$

где C — постоянная интегрирования, которую следует определить из начальных условий.

При помощи (8) находим, что мощность люминесценции в процессе разгорания $W_{\text{люм}}^{\text{раз}}(t)$, при стационарном режиме $W_{\text{люм}}^{\text{стац}}$ и при затухании

$W^{\text{заст}}_{\text{люм}}(t)$ выражается, соответственно, формулами:

$$W^{\text{разг}}_{\text{люм}}(t) = n\frac{\pi e^2}{3m}s\left(1 - e^{-2\gamma_0 t}\right), \tag{9}$$

$$W^{\text{стац}}_{\text{люм}} = n\frac{\pi e^2}{3m}s, \tag{10}$$

$$W^{\text{зат}}_{\text{люм}}(t) = n\frac{\pi e^2}{3m}se^{-2\gamma_0 t}, \tag{11}$$

где $2\gamma_0$ — классическая константа затухания. Согласно (9) — (11) результаты классической и квантовой теорий, относящиеся к интегральному испусканию при стационарном режиме облучения, а также к законам разгорания и затухания свечения гармонического осциллятора, полностью совпадают друг с другом *.

Поляризация

Согласно принципу соответствия, каждой паре энергетических уровней осциллятора соответствует классический гармонический осциллятор. Ошибочность этой точки зрения становится особенно очевидной при рассмотрении поляризации излучения.

Пусть совокупность n гармонических осцилляторов, которые расположены хаотически в пространстве и не могут менять направления своих дипольных моментов, облучаются линейно поляризованным светом, распространяющимся вдоль оси x. Электрический вектор падающего света направлен по оси z, а люминесценция наблюдается вдоль оси y. Распределение осцилляторов по энергетическим уровням в данном случае будет зависеть не только от температуры окружающей среды и плотности возбуждающего света, но также и от направления дипольного момента осциллятора, задаваемого углами θ и φ. Число осцилляторов на уровне v с заданным направлением дипольных моментов в расчете на единичный телесный угол при стационарном режиме облучения равно [2]:

$$n_v(s, T, t) = \frac{n}{4\pi}\,\frac{A_0}{A_0 + B_0u + 3B_0s\cos^2\theta}\left[\frac{B_0u + 3B_0s\cos^2\theta}{A_0 + B_0u + 3B_0s\cos^2\theta}\right]^v. \tag{12}$$

Мощности люминесценции, поляризованной вдоль осей z и x и возникающей при переходе осциллятора с уровня v на уровень $v-1$, выражаются формулами:

$$\begin{aligned} W^z_{v,\,v-1} = h\nu_0\int\limits_\Omega \{n_v(s,T,\Omega)\,[A^z_{v,\,v-1}(\Omega) + B^z_{v,\,v-1}(\Omega)\,u_1] - \\ - n_{v-1}(s,T,\Omega)\,B^z_{v-1,\,v}(\Omega)\,u_1\}\,d\Omega, \end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned} W^x_{v,\,v-1} = h\nu_0\int\limits_\Omega \{n_v(s,T,\Omega)\,[A^x_{v,\,v-1}(\Omega) + B^x_{v,\,v-1}(\Omega)\,u_1] - \\ - n_{v-1}(s,T,\Omega)\,B^x_{v-1,\,v}(\Omega)\,u_1\}\,d\Omega, \end{aligned} \tag{14}$$

где $u_1 = \frac{1}{8\pi}u$ — плотность планковского излучения, рассчитанная на единичный телесный угол и одну поляризацию, а дифференциальные коэффициенты Эйнштейна равны:

$$\begin{aligned} A^z_{v,\,v-1}(\Omega) &= \frac{3}{8\pi}vA_0\cos^2\theta, & B^z_{v,\,v-1}(\theta) &= 3vB_0\cos^2\theta, \\ A^x_{v,\,v-1}(\Omega) &= \frac{3}{8\pi}vA_0\sin^2\theta\cos^2\varphi, & B^x_{v,\,v-1}(\Omega) &= 3vB_0\sin^2\theta\cos^2\varphi. \end{aligned} \tag{15}$$

---

* В [7] показано, что закон затухания гармонического осциллятора всегда экспоненциален независимо от начальных условий.

На основании (13) и (14) можно вычислить поляризацию отдельных линий по формуле

$$P_{v,\,v-1}=\frac{W^z_{v,\,v-1}-W^x_{v,\,v-1}}{W^z_{v,\,v-1}+W^x_{v,\,v-1}}\,. \tag{16}$$

Расчеты показывают [2], что величина $P_{v,\,v-1}$ является функцией температуры окружающей среды и плотности возбуждающего света. В частности, когда $u=0$, $s\to 0$, величины P_{10}, P_{21}, $P_{32}, \ldots, P_{v,\,v-1}$ стремятся с меньшей стороны к пределам $1/2$, $2/3$, $3/4, \ldots, v/v+1$. При увеличении s значения $P_{v,\,v-1}$ уменьшаются и в пределе ($s\to\infty$) поляризация линий с небольшим номером v может быть отрицательной величиной вплоть до -1. Если же $u \gg s$, то значения всех $P_{v,\,v-1}$ близки к $1/2$.

Чтобы найти поляризацию суммарной люминесценции осцилляторов, необходимо просуммировать выражения (13) и (14) по всем v от 1 до ∞. Выполняя вначале суммирование по v, а затем интегрирование по Ω, найдем z и x — компоненты полной люминесценции, поляризация которой независимо от величин s и T всегда равна $1/2$. Это совпадает с результатом классической теории [8] и не противоречит тому факту, что поляризация отдельных линий $P_{v,\,v-1}$ зависит как от плотности возбуждающего света, так и от температуры окружающей среды [2].

Естественный контур спектральной линии

Из квантовой теории излучения следует, что естественная ширина энергетических уровней гармонического осциллятора возрастает пропорционально номеру уровня. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод, что естественная ширина спектральной линии будет тем больше, чем выше расположен уровень энергии, на которой был возбужден осциллятор в начальный момент времени. Однако, как показали Вайскопф и Вигнер [9] на частном примере, этот вывод неверен. Гармонический осциллятор занимает особое место среди других квантовых систем, поэтому при рассмотрении его взаимодействия с электромагнитным полем требуется специальная математическая обработка. Необходимо учитывать, что любой квант света, испущенный осциллятором, нельзя отнести к переходу между какой-либо определенной парой уровней, так как он может возникнуть при переходе с любого энергетического уровня на соседний нижележащий уровень. Такая неопределенность обусловлена эквидистантностью в расположении энергетических уровней и тем, что все матричные элементы дипольного момента, которые определяют анизотропию излучения, параллельны друг другу.

Вайскопф и Вигнер [9] рассчитали контур линии в простейшем случае, когда осциллятор в начальный момент времени находится на втором возбужденном уровне, и получили результат, совпадающий с результатами классической теории. Мы рассмотрели общий случай, когда система возбуждена на любой энергетический уровень. В результате расчетов, проделанных последовательно в рамках квантовой электродинамики, получено следующее выражение для распределения энергии по частотам всех испущенных квантов:

$$W(\omega_1, \omega_2, \omega_3, \ldots \omega_N)=\left(\frac{\gamma_0}{\pi}\right)^N\prod_{j=1}^{N}\frac{1}{(\omega_j-\omega_0)^2+\gamma_0^2}\,. \tag{17}$$

Если проинтегрировать (17) по любым $N-1$ частотам, то будем иметь следующее распределение энергии одного кванта по частотам:

$$W(\omega)=\frac{\gamma_0}{\pi}\frac{1}{(\omega-\omega_0)^2+\gamma_0^2}\,. \tag{18}$$

Согласно (18) независимо от энергии возбуждения естественный контур линии гармонического осциллятора всегда совпадает с контуром линии, вычисленным в рамках классической теории.

Выводы

Резюмируя результаты вышеизложенных расчетов и сравнивая их с результатами работ [1, 2, 10], можно сделать следующие выводы.

1. В дипольном приближении все результаты квантовой теории, относящиеся к оптическим свойствам гармонического осциллятора, полностью совпадают с результатами классической теории.

2. Система с двумя уровнями энергии не тождественна классическому гармоническому осциллятору.

3. Соответствие оптических свойств системы с двумя уровнями энергии или любой пары уровней более сложной квантовой системы (за исключением квантового осциллятора) с оптическими свойствами классического осциллятора имеет место только при условии, если населенность верхнего уровня ничтожно мала по сравнению с населенностью нижнего уровня и поступление частиц на второй уровень происходит только вследствие вынужденных оптических переходов с нижнего уровня.

4. Квантовый гармонический осциллятор всегда следует рассматривать как единое целое, так как даже при выполнении сформулированных выше условий отдельные пары уровней нельзя моделировать классическими осцилляторами.

Институт физики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.— Минск, 1956.
2. Грибковский В. П., Степанов Б. И., Оптика и спектроскопия, 8, 176 (1960).
3. Шпольский Э. В., Атомная физика, т. II.—ГИТТЛ, 1950.
4. Кравец Т. П., Тр. по физике.— Изд. АН СССР, 1959.
5. Апанасевич П. А., Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхнічн. навук, № 2, 31 (1959).
6. Фриш С. Э., Успехи физ. наук, 53, 582 (1951).
7. Грибковский В. П., Апанасевич П. А., Степанов Б. И., Тр. Ин-та физ. и мат. АН БССР, вып. 3 (1959).
8. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.— ГИТТЛ, 1951.
9. Weisskopf V., Wigner E., Z. Phys., 65, 18 (1930).
10. Степанов Б. И., Грибковский В. П., Оптика и спектроскопия, 8, 224 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Б. И. СТЕПАНОВ и В. П. ГРИБКОВСКИЙ

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ЧАСТИЦ С ТРЕМЯ УРОВНЯМИ ЭНЕРГИИ

В работах Вавилова [1] неоднократно формулировались различные проблемы нелинейной оптики. Нелинейные эффекты связаны с переходом части молекул в возбужденное состояние и различием оптических свойств возбужденных и невозбужденных молекул. Сущность нелинейных эффектов легко понять на примере частиц с двумя уровнями энергии при $T = 0$. Как известно, зависимость распределения чисел частиц от плотности возбуждающей радиации имеет вид [2]:

$$n_2 = \frac{Bs}{A + 2Bs + d}\, n, \quad n_1 = \frac{A + Bs + d}{A + 2Bs + d}\, n. \tag{1}$$

При малых s зависимость n_2 от s линейна; n_1 — практически неизменно. При больших s линейность нарушается. Когда $s \to \infty$, $n_2 \to n_1 \to \frac{n}{2}$. Мощность поглощения равна

$$W_{\text{погл}} = (n_1 - n_2)\, Bsh\nu = n\, \frac{Bs\,(A + d)\, h\nu}{A + 2Bs + d}. \tag{2}$$

Если s мало, мощность поглощения пропорциональна s, затем $W_{\text{погл}}/s$ уменьшается и в пределе при больших s становится постоянной. Увеличение интенсивности возбуждения не приводит к увеличению количества поглощенного света. Аналогично изменяется мощность люминесценции $W_{\text{люм}} = n_2 Ah\nu$. Коэффициент поглощения $\varkappa = W_{\text{погл}}/cs$ при малых s постоянен, а затем уменьшается до нуля. Когда $s \to \infty$, вещество практически прозрачно и закон Бугера не выполняется.

Аналогичные зависимости должны наблюдаться и в других оптических явлениях: поляризации люминесценции, дихроизме, поглощении и, как замечает Вавилов, в дисперсии, двойном лучепреломлении, вращательной способности.

Значения плотности падающей радиации, при которой начинаются отступления от линейности, равны по порядку величины

$$s \sim \left| \frac{A}{B} \right| = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}.$$

В видимой области эти значения очень велики и в лабораторных условиях почти не достигаются.

К настоящему времени число наблюдаемых нелинейных эффектов сравнительно велико. Мы упомянем здесь об опытах Вавилова и Левшина [1] и Свешникова [3]. Последний наблюдал нарушения закона Бугера и одновременно деполяризацию люминесценции. Чердынцев [4] обнаружил нелинейные эффекты при изучении дихроизма.

Величины нелинейных эффектов существенно зависят от расположения и свойств уровней исследуемого вещества. Для гармонического осциллятора нелинейные эффекты принципиально отсутствуют [5]. Для частиц с двумя уровнями они малы. Они весьма велики для специальных систем и прежде всего для сложных молекул с метастабильным уровнем. Существование фосфоресценции доказывает, что на метастабильном уровще накапливается значительное число частиц. Это и создает основу для проявления нелинейных эффектов.

В данной работе произведен одновременный расчет зависимости мощностей поглощения и люминесценции, поляризации люминесценции, дихроизма и интенсивности α-фосфоресценции от интенсивности падающей радиации. Расчет выполнен для частиц с тремя уровнями энергии (второй уровень — метастабильный, третий, более высокий,— лабильный) обычным вероятностным методом без учета теплового фона ($T = 0$). Во всех случаях предполагалось, что падающая радиация частоты ν_{31} линейно поляризована (направление распространения — ось x, электрического вектора — ось z). Вероятности перехода обозначены символами p_{ij}. Вероятности p_{13} и p_{31} зависят от плотности падающей радиации и от угла θ между направлениями электрического вектора возбуждающего света и дипольного момента молекулы

$$(p_{13} = 3B_{13}s\cos^2\theta, \quad p_{31} = A_{31} + 3B_{31}s\cos^2\theta + d_{31}).$$

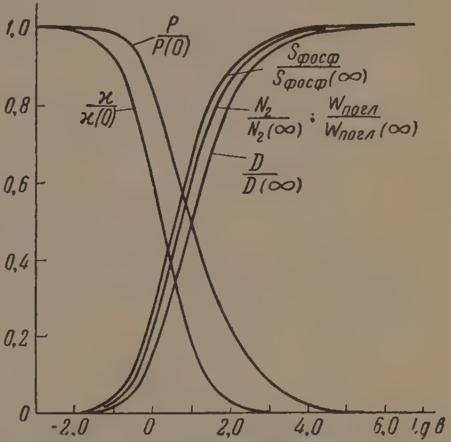


Рис. 1

Вероятности p_{23}, p_{32}, p_{21} связаны с внутримолекулярными процессами, $p_{12} = 0$. Как обычно, предположено, что невозбужденные молекулы расположены хаотически и повороты молекул отсутствуют.

Распределение частиц по уровням при стационарном режиме вычислено из уравнений баланса

$$\left(\Delta n_i = 0,\ n_1 + n_2 + n_3 = \frac{1}{4\pi}n\right).$$

Результаты расчета приведены в [6]. Анализ показывает, что под действием избирательного возбуждения молекулы приобретают ориентацию. При малых s $n_2 \sim \cos^2\theta$, $n_3 \sim \cos^2\theta$. При больших s ориентация падает, при $s \to \infty$ она исчезает полностью. Общее число молекул на метастабильном уровне (после интегрирования по Ω) равно

$$N_2 = n\frac{p_{32}}{2p_{21}+2p_{23}+p_{32}}\left(1-\frac{1}{\sqrt{b}}\operatorname{arc\,tg}\sqrt{b}\right) = N_2(\infty)\left(1-\frac{1}{\sqrt{b}}\operatorname{arc\,tg}\sqrt{b}\right), \quad (3)$$

где

$$b = \frac{3B_{13}(2p_{21}+2p_{23}+p_{32})}{(A_{31}+d_{31})(p_{21}+p_{23})+p_{21}p_{32}}s \approx \frac{3B_{13}}{A_{31}+d_{31}}\cdot\frac{p_{32}}{p_{23}}s. \quad (4)$$

Приближенное равенство в (4) справедливо при $p_{21} \ll p_{23} \ll p_{32}$ т. е. при отсутствии β-фосфоресценции и относительно невысоком выходе α-фосфоресценции. График $N_2(b)$ приведен на рис. 1. Когда s мало, N_2 пропорционально s, но затем стремится к $N_2(\infty)$. Насыщение начинается при $b \sim 1$, т. е. при $s \approx \frac{A_{31}}{B_{31}}\cdot\frac{p_{23}}{p_{32}}$. Для флуоресцеина $p_{23}/p_{32} \sim 10^{-6}$. Это означает, что нелинейные эффекты в системе частиц с метастабильным уровнем начинаются при интенсивностях внешней радиации на шесть порядков меньших тех интенсивностей, при которых начинаются нелинейные эффекты в системе частиц с двумя уровнями энергии. В рассматриваемом случае $N_2(\infty) \sim n$, т. е. значительная доля частиц переходит в метастабильное состояние.

Мощность поглощения падающей радиации равна

$$W_{\text{погл}} = h\nu_{31} \int\limits_{\Omega} [n_1(\Omega) - n_3(\Omega)]\, p_{13} d\Omega = 3nB_{13}\,\mathrm{sh}\,\nu_{31} \frac{1}{b}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{b}} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{b}\right) =$$
$$= W_{\text{погл}}(\infty)\left(1 - \frac{1}{\sqrt{b}} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{b}\right). \tag{5}$$

Из сравнения (3) и (5) следует, что для любой системы $W_{\text{погл}}$ и N_2 одинаково зависят от s. Аналогичная зависимость имеет место и для интегральной (по углам) мощности люминесценции. При $d_{31} = 0$ и $p_{21} = 0$ она равна мощности поглощения.

Из (5) нетрудно получить значения коэффициента поглощения

$$\varkappa = \frac{3B_{13}nh\nu_{31}}{c} \frac{1}{b}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{b}} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{b}\right). \tag{6}$$

При малых s коэффициент поглощения постоянен. Когда $b \sim 1$, он начинает уменьшаться и быстро стремится к нулю (рис. 1).

Мощности люминесценции, наблюдаемые вдоль оси y, с электрическими векторами вдоль осей z и x определялись по формулам:

$$W^z_{31} = \int\limits_{\Omega} n_3(\Omega)\, A^z_{31}(\Omega)\, h\nu_{31} d\Omega; \quad W^x_{31} = \int\limits_{\Omega} n_3(\Omega)\, A^x_{31}(\Omega)\, h\nu_{31} d\Omega. \tag{7}$$

Здесь $A^z_{31}(\Omega) = \frac{3}{8\pi} A_{31} \cos^2\theta$; $A^x_{31}(\Omega) = \frac{3}{8\pi} A_{31} \sin^2\theta \cos^2\varphi$ — дифференциальные коэффициенты Эйнштейна.

В результате расчета получено следующее выражение для поляризации люминесценции:

$$P = \frac{W^z_{31} - W^x_{31}}{W^z_{31} + W^x_{31}} = \frac{(3 + b) \operatorname{arc\,tg} \sqrt{b} - 3\sqrt{b}}{{}^4/_3 \sqrt{b^3} - \sqrt{b} + (1 - b) \operatorname{arc\,tg} \sqrt{b}}. \tag{8}$$

Зависимость $P(b)$ изображена на рис. 1. При малых s $P = {}^1/_2$, пр $b = 1$ $P = 0{,}425$. Когда $s \to \infty$, поляризация стремится к нулю. Деполяризация люминесценции, возникающая по мере возрастания s, не связана с самим актом пребывания части молекул в метастабильном состоянии, так как вероятности p_{23} и p_{32} не зависят от ориентации электрического вектора падающей волны относительно дипольного момента молекулы. Она связана лишь с накоплением частиц на метастабильном уровне, уменьшением числа невозбужденных молекул и возникающей из этого дезориентацией возбужденных частиц.

Анизотропия распределения возбужденных молекул по углам проявляется и в дихроизме. Если предварительно возбужденная система облучается новым излучением вдоль оси y (плотность — s_1), то поглощение различно поляризованных лучей неодинаково. Расчет проводился по формулам:

$$\left.\begin{aligned} W^z_{\text{погл}} &= 3B_{13}s_1h\nu_{31} \int\limits_{\Omega} [n_1(\Omega) - n_3(\Omega)] \cos^2\theta\, d\Omega, \\ W^x_{\text{погл}} &= 3B_{13}s_1h\nu_{31} \int\limits_{\Omega} [n_1(\Omega) - n_3(\Omega)] \sin^2\theta \cos^2\varphi\, d\Omega. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Расчеты показывают, что мощности поглощения $W^z_{\text{погл}}$ и $W^z_{\text{погл}}$ по-разному зависят от интенсивности возбуждающей радиации s. При $s = 0$ они одинаковы (определяются формулой (5)), затем убывают до нуля.

ихроизм равен

$$D = \frac{\varkappa^x - \varkappa^z}{\varkappa^x + \varkappa^z} = \frac{(b+3)\operatorname{arc\,tg}\sqrt{b} - 3\sqrt{b}}{(b-1)\operatorname{arc\,tg}\sqrt{b} + \sqrt{b}}. \tag{10}$$

При малых s значение D пропорционально s. При $s \to \infty$ возникает асыщение и $D \to 1$ (рис. 1).

Послесвечение, возникающее после прекращения возбуждения, подобно исследовано теми же методами Свешниковым [7, 8]. Мы рассмотим здесь зависимость от интенсивности возбуждающей радиации. Расет выполнен для светосуммы, т. е. энергии, высвечиваемой в процессе

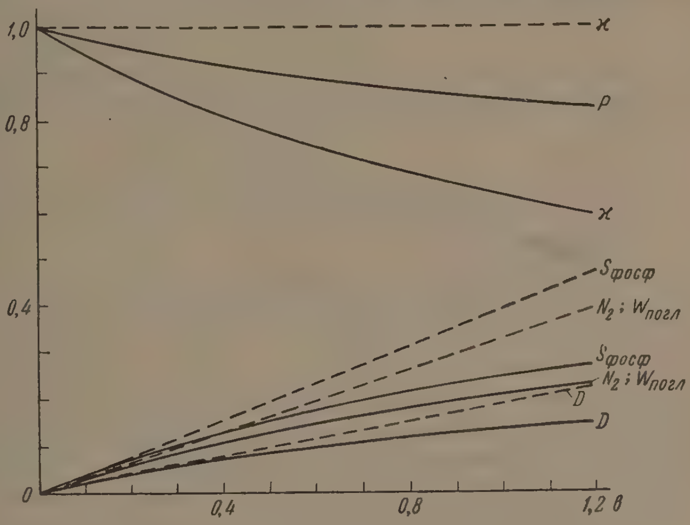


Рис. 2

α-фосфоресценции за все время после прекращения возбуждения (в расчете на единичный телесный угол при наблюдении вдоль оси y):

$$S_{\text{фосф}} = \alpha_2 \tau_2 \frac{n}{4\pi} \frac{(p_{21} + p_{23}) A_{31}}{2p_{21} + 2p_{23} + p_{32}} h\nu_{31} \left[1 - \frac{3}{4b} + \frac{3}{4}\left(\frac{1}{\sqrt{b^3}} - \frac{1}{\sqrt{b}}\right) \operatorname{arc\,tg}\sqrt{b}\right]. \tag{11}$$

При $s = 0$ α-фосфоресценция отсутствует. Линейное возрастание $S_{\text{фосф}}$ осуществляется только при малых s, затем кривая стремится к насыщению (рис. 1).

Согласно результатам расчетов, приведенным на рис. 1, зависимости всех рассматриваемых оптических явлений от интенсивности падающей радиации имеют родственный характер, что связано с общей причиной — накоплением молекул на метастабильном уровне. Все нелинейные эффекты начинаются при таких интенсивностях радиации, при которых N_2 составляет заметную долю n. Наличие заметной α-фосфоресценции указывает на возможность нелинейной зависимости от s мощности поглощения и дихроизма и падения поляризации флуоресценции. Обратное утверждение не справедливо, так как при малых p_{23} и $p_{21} \neq 0$ α-фосфоресценция может отсутствовать даже при наличии сильных нелинейных эффектов. При больших значениях вероятности неоптических переходов d_{21} накопление частиц на метастабильном уровне невозможно, что приводит к тушению α-фосфоресценции и исчезновению всех нелинейных явлений.

На рис. 2 приведены начальные участки кривых рис. 1. По оси абсцисс отложены значения b (а не $\lg b$). Пунктиром приведены зависимости, которые осуществлялись бы при отсутствии нелинейных эффектов. Расстояния между пунктирными и сплошными кривыми характеризуют отклонения от линейности.

Как видно из рис. 2, все нелинейные эффекты становятся заметными уже при $b \approx 1$. Для их количественного сравнения удобно воспользоваться безразмерными величинами, которые являются мерами нелинейных эффектов. В качестве меры будем брать отношение отклонения от линейности к значению физической величины, при отсутствии нелинейой зависимости. Введенные величины равны нулю при $b = 0$ и возрастают до 1 при $b \to \infty$. На рис. 3 приведены их значения для b от 0 до 1,4. Отклонение от линейности должно обнаруживаться прежде всего в светосумме α-фосфоресценции, затем в мощности поглощения и несколько слабее в дихроизме. Нелинейность поляризации M_p имеет наименьшее значение.

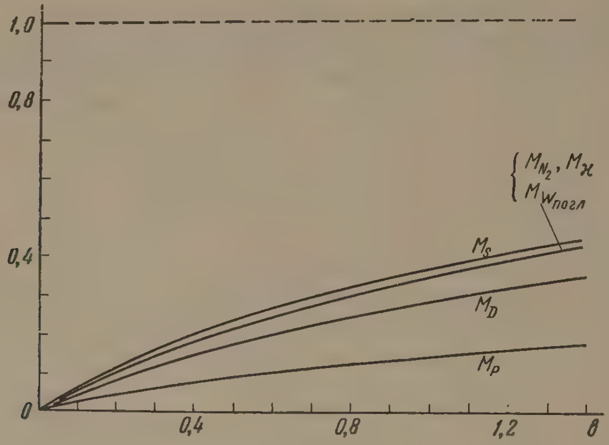


Рис. 3

В заключение необходимо отметить, что хотя результаты приведенных расчетов качественно совпадают с имеющимися в литературе экспериментальными данными, количественное сравнение теории с опытом в настоящее время затруднительно. До сих пор различные нелинейные эффекты исследуются раздельно на разных объектах и разными методами, причем, как правило, отсутствуют данные о плотностях возбуждающего света. Желательно провести систематическое экспериментальное исследование всех нелинейных эффектов.

Институт физики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Вавилов С. И., Микроструктура света.— Изд. АН СССР, 1950.
2. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.— Изд. АН БССР, 1956.
3. Свешников Б. Я., Докл. АН СССР, 51, 675 (1946).
4. Чердынцев С. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 18, 352 (1948).
5. Грибковский В. П., Степанов Б. И., Оптика и спектроскопия, 8, 176 (1960).
6. Степанов Б. И., Грибковский В. П., Оптика и спектроскопия, 8, 224 (1960).
7. Свешников Б. Я., Ж. эксперим. и теор. физ., 18, 878 (1948).
8. Свешников Б. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ., 13, 67 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

К. К. РЕБАНЕ и О. И. СИЛЬД

ВЫЧИСЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ АНГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

Распределение вероятностей электронно-колебательных переходов по колебательным уровням W_{nm} определяется интегралами Франка — Кондона $I_{nm}^{(l)}$:

$$W_{nm} = \left[\sum_l A_l I_{nm}^{(l)}\right]^2, \quad I_{nm}^{(l)} = \int \psi_n(x)\, x^l \psi_m(x)\, dx, \tag{1}$$

где x — колебательная координата, а ψ_n и ψ_m — колебательные волновые функции ядер; A_l — постоянная разложения электронного матричного элемента по смещениям ядер [1]. Во многих случаях электронный матричный элемент слабо зависит от ядерных координат и наибольший интерес представляют интегралы Франка — Кондона нулевого порядка $I_{nm}^{(0)}$.

В нашей предыдущей работе [2] на примере гармонического осциллятора было проведено сравнение квантовомеханических распределений $W_{nm} = [I_{nm}^{(0)}]^2$ [3—5] с тремя вариантами полуклассического расчета. Основные результаты этой работы сводятся к нижеследующему.

При трактовке переходов между отдельными колебательными уровнями распределение координаты до перехода необходимо рассматривать согласно квантовой механике. Если при этом сохранить первую часть принципа Франка — Кондона (неизменность координаты и импульса), то получаются результаты, весьма близкие к квантовомеханическим. Попытки улучшить полуклассическое рассмотрение еще за счет видоизменения первой части формулировки принципа Франка — Кондона [6] не дают фактического улучшения результата и не являются также теоретически более обоснованными.

В данной работе вычислены распределения $W_{nm} = [I_{nm}^{(0)}]^2$ для осциллятора Морзе*.

Мы будем иметь в виду параметры осцилляторов, встречающиеся при рассмотрении центров люминесценции. Но результаты применимы также к другим случаям, в частности к двухатомным молекулам, и могут быть полезными также при трактовке одноосцилляторной модели сложных молекул [8, 9].

В случае центра люминесценции одноосцилляторная модель [10—14] имеет одну существенную особенность: стоксовы потери достигают пятидесяти колебательных квантов [10]. Отсюда следует, что при расчете интегралов Франка — Кондона одна из волновых функций принадлежит очень высокому колебательному уровню и имеет соответственно много узлов. Кроме того, даже простейшие волновые функции — волновые функции гармонического осциллятора — настолько высоких номеров не табулированы. Все это практически исключает возможность вычисления интегралов Франка — Кондона простым численным интегрированием.

---

* После выполнения расчета нам стали известны работы [7], в которых также вычислены соответствующие интегралы перекрывания колебательных волновых функций осциллятора Морзе. Но в этих работах результат получен в таком виде, что получение численных значений $I_{nm}^{(0)}$ оказывается весьма трудоемким, а для колебательных уровней высоких номеров даже практически неосуществимым.

Рассматривался осциллятор, потенциальная энергия которого задается функцией:

$$U(x) = D\left[(1 - e^{-gx})^2 - 1\right], \tag{2}$$

где D — энергия диссоциации. Частота колебания в гармоническом приближении равна $\omega = g\sqrt{2D/\mu}$. Минимум потенциальной энергии осциллятора расположен в точке $x = 0$. Волновая функция имеет вид [15]:

$$\psi_n(u) = N_n e^{-u/2} u^s P_n(u), \tag{3}$$

где безразмерная координата $u \equiv \frac{2\sqrt{2\mu D}}{g\hbar} e^{-gx}$; параметр $s \equiv \frac{\sqrt{-2\mu E_n}}{g\hbar}$; μ — приведенная масса осциллятора; E_n — энергия колебательного уровня номера n:

$$E_n \equiv -D\left[1 - \frac{g\hbar}{\sqrt{2\mu D}}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]^2;$$

$P_n(u)$ — полином; $P_n(u) = F(-n, 2s + 1, u)$, где $F(\alpha, \beta, z)$ — вырожденный гипергеометрический ряд.

Задача сводится к вычислению интеграла перекрывания волновых функций:

$$I_{nm}^{(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x)\, \psi_m(x - a)\, dx = \frac{1}{g}\int_{0}^{\infty} \psi_n(u)\, \psi_m(ku)\, \frac{du}{u}, \tag{4}$$

где $k = e^{ga}\sqrt{D'/D}$; a — сдвиг положения равновесия осциллятора.

Штрихованные величины относятся к конечному электронному состоянию. Непосредственное перемножение вырожденных гипергеометрических рядов и почленное интегрирование получающихся рядов дает *:

$$I_{nm}^{(0)} = \frac{1}{g} k^{s'} N_n N_m \left(\frac{2}{1+k}\right)^{s+s'} \sum_{p=0}^{n} (-1)^p \binom{n}{p} \Gamma(s + s' + p) \times$$
$$\times \left(\frac{2}{1+k}\right)^p F\left(-m, s + s' + p, 2s' + 1, \frac{2k}{1+k}\right), \tag{5}$$

где $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$ является гипергеометрическим рядом.

Полученная формула (5) позволяет в принципе вычислить распределения W_{nm} для осциллятора Морзе. Но в виде (5) она практически применима лишь при малых значениях квантовых чисел n и m. Для высоких n и m она становится очень неудобной, так как с ростом n (или m) пропорционально растет число членов знакопеременного ряда и для обеспечения необходимой точности расчет следовало бы вести с очень большим количеством запасных значащих цифр.

Используя известные рекуррентные формулы для гипергеометрических функций [16], можно установить нижеследующую рекуррентную связь:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = \left[\frac{(\gamma+1)(\gamma+2)}{\alpha\beta z}\left(1 + \frac{(\gamma+1)(\alpha+\beta-\gamma-1)}{(\gamma+1-\alpha)(\gamma+1-\beta)}\right)\right]^{-1} \times$$
$$\times \left\{\left[\frac{2(\gamma+1)}{\gamma} + \frac{(\gamma+1)(\gamma+2)\left[\gamma - (2\gamma+1-\alpha-\beta)z\right]}{\gamma z(\gamma+1-\alpha)(\gamma+1-\beta)}\right] F(\alpha+1, \beta+1, \gamma+2, z) - \right.$$
$$\left. - \frac{(\alpha+1)(\beta+1)z}{(\gamma+2)(\gamma+3)} F(\alpha+2, \beta+2, \gamma+4, z)\right\}. \tag{6}$$

---

* Аналогичным образом нами вычислены интегралы Франка — Кондона любого порядка l.

При помощи (6) можно вычислить гипергеометрические ряды в выражениях (5) и тем самым обойти вычисление знакопеременных рядов для больших m.

По формулам (5) и (6) были рассчитаны следующие распределения W_{nm}:

$$n = 0 \to m = 0 \div 30,\quad n = 1 \to m = 0 \div 35$$

для $a = +\sqrt{15}\,x_0$ (поглощение в случае расположения потенциальных кривых, изображенном на рис. 1) и $n=0 \to m=0 \div 12$, $n=1 \to m=0 \div 14$ для $a = -\sqrt{15}\,x_0$ (излучение), где $x_0 = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$.

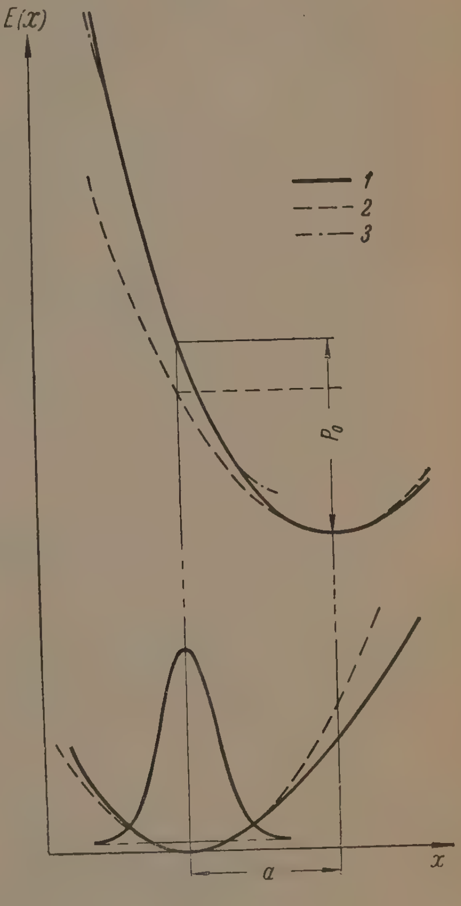
Осциллятор Морзе имел параметры $D = D' = 83{,}25\hbar\omega$ и $gx_0 = 1/\sqrt{2\cdot 83{,}25}$.

Смещение минимумов и ангармоничность кривых выбраны такими, что переход с минимума потенциальной кривой начального состояния происходит на 10-й колебательный уровень осциллятора Морзе конечного состояния и на 7-й колебательный уровень аппроксимирующей параболы (рис. 1).

Для проверки точности квантовомеханических расчетов использовалась формула: $\sum\limits_m [I^{(0)}_{nm}]^2 = 1$, где суммирование по m распространяется на весь энергетический спектр.

Результаты изображены на рис. 2. Для сравнения приведены данные полуклассического расчета, проведенного по формуле:

$$W_n(x) \sim \frac{|\psi_n(x)|^2 \rho_n(x)}{\left|\frac{d}{dx}[U'(x) - U(x)]\right|}, \tag{7}$$



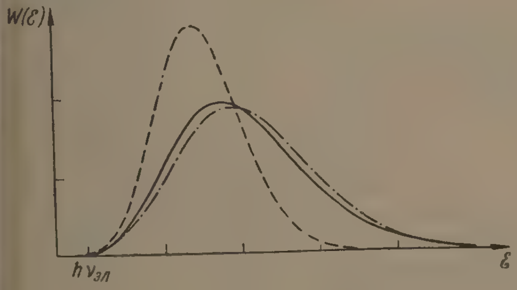


Рис. 1. Осциллятор Морзе и распределения вероятностей электронно-колебательных переходов $W(E)$ с исходного колебательного уровня $n = 0$: *1* — при переходе между осцилляторами Морзе; *2* — при переходе между параболами, апроксимирующими кривые Морзе в их точках равновесия; *3* — при переходе между параболами, аппроксимирующими кривые Морзе в точке равновесия исходного осциллятора. Стоксовы потери $p_0 = 10\,\hbar\omega$; сдвиг положения равновесия осциллятора $a = \sqrt{15}\,x_0$; E_0 — энергия электронно-колебательного перехода; $h\nu_{эл}$ — энергия чисто электронного перехода

где $\rho_n(x)$ — плотность энергетических уровней в конечном состоянии*. Формула (7) получена в предположении, что первая часть принципа Франка — Кондона (неизменность координат и импульсов) выполняется

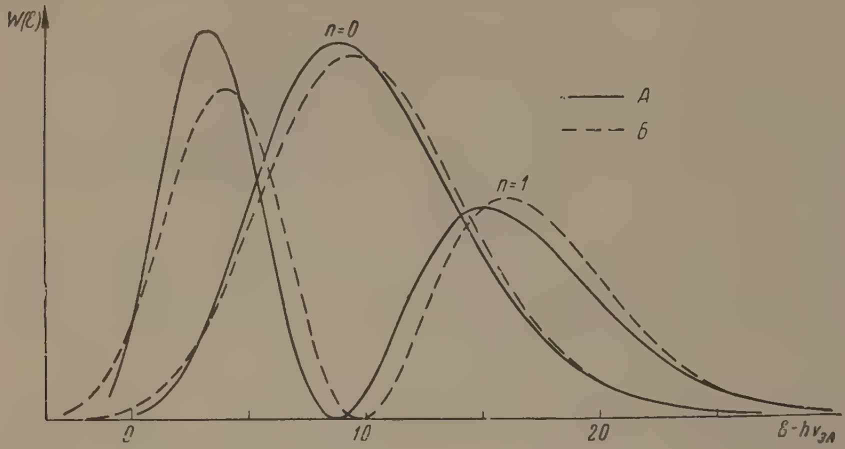


Рис. 2. Распределения вероятностей электронно-колебательных переходов $W(E)$ с исходных колебательных уровней $n = 0{,}1$ в случае $a > 9$: *А* — квантовомеханическое (по формуле (5)), преобразованное к непрерывной шкале энергии; *Б* — полуклассическое (по формуле(7))

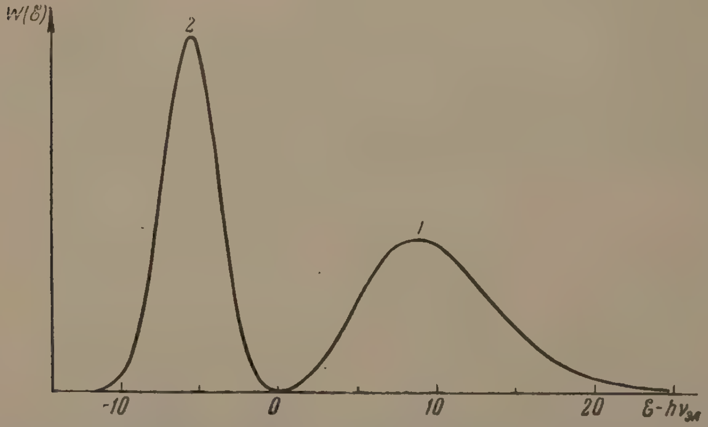


Рис. 3. Преобразованные к непрерывной шкале энергии квантовомеханические распределения вероятностей электронно-колебательных переходов $W(E)$ с исходного колебательного уровня $n = 0$; *1* — в случае $a > 0$ (см. рис. 1); *2* — в случае $a < 0$. При расположении потенциальных кривых, выбранном на рис. 1, *1* соответствует полосе поглощения при $T = 0$; *2* — полосе излучения при $T = 0$ (строго говоря, для получения контура полосы излучения следует ординаты кривой *2* умножить еще на ν^3, где ν— излучаемая частота)

точно, но распределение координаты в исходном состоянии происходит согласно квантовой механике (способ Б, см. [2]). Детальное сравнение кривых подтверждает выводы, полученные относительно соответствия квантовомеханического и полуклассического расчетов в [2].

---

* В чисто классическом приближении контур спектра для осциллятора Морзе получен недавно Бахшиевым [17], но множитель $\rho_n(x)$ им не учтен.

Роль агармоничности иллюстрируют рис. 1 и 3. Видно, что существенное влияние ангармоничности проявляется через потенциальную кривую конечного состояния. Для апроксимации этой кривой параболой имеются две возможности. Если заменить ее параболой, полученной разложением потенциала Морзе в ряд около точки равновесия осциллятора конечного состояния, то возникают значительные расхождения (рис. 1). Совпадение значительно лучше, если произвести разложение около точки равновесия исходного осциллятора.

Результат можно сформулировать таким образом [2, 18, 19]: основное влияние ангармоничности проявляется через измененную кривизну участка конечной потенциальной кривой, являющегося актуальным при полуклассическом рассмотрении. Поэтому можно приближенно учесть ангармоничность, заменяя обе кривые параболами. Но при этом поглощение определяется одной парой парабол, излучение — другой парой парабол.

Из рис. 3 видно, что при равных истинных частотах колебания (и одинаковых системах колебательных уровней) можно получить значительную разницу в полуширинах спектров. Для выбранного нами расположения потенциальных кривых (рис. 1) нормированный спектр поглощения значительно шире спектра излучения. Из формулы (5) можно увидеть, что при неравных энергиях диссоциации (различные системы колебательных уровней) точка пересечения нормированных спектров не совпадает с энергией чисто электронного перехода.

Третьей моделью, представляющей интерес, является гармонический осциллятор, у которого в электронном переходе изменяются как положение равновесия, так и частота. Интегралы Франка — Кондона вычислены Хэтчиссоном и Вагнером [3, 5]*. Результаты интегрирования получаются в сложном виде, очень трудоемком для практических вычислений, и расчеты по этим формулам еще не проводились.

Благодаря возможности варьирования энергий диссоциации D и D' можно с очень высокой (в принципе любой) точностью аппроксимировать параболы кривыми Морзе и использовать сравнительно простые расчетные формулы (5) и (6).

Авторы искренне благодарны Б. И. Степанову за интерес к данной работе и подробное ее обсуждение. Авторы признательны дипломантам ТГУ А. Пурга и В. Хижнякому за участие в вычислительной работе.

Тартуский гос. университет
Институт физики и астрономии
Академии наук ЭстССР

Цитированная литература

1. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул.— ИЛ, 1949.
2. Ребане К. К., Рентель А. А., Сильд О. И., Инженерно-физ. ж., 2, 60 (1959).
3. Hutchisson E., Phys. Rev., 36, 410 (1930); Ibid., 37, 45 (1931).
4. Кривоглаз М. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 25, 191 (1953).
5. Wagner M., Naturforsch., a, 14, 81 (1959).
6. Dexter D. L., Nuovo Cimento, Supplemento, VII, Serie X, Nr. 2, 245 (1958).
7. Bates D., Monthly Notices Roy. Astron. Soc., 112, 614 (1952); Nicholls R. W., J. Chem. Phys., 24, 1104 (1956); Fraser P. A., Jairman W. R., Proc. Roy. Soc., A, (London), 66, 1145, 1153 (1953); Jairman W. R., Fraser P. A., Nicholls R. W., Astrophys. J., 118, 228 (1953); Ibid., 119, 286 (1954); Ibid., 122, 55 (1955).
8. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.— Изд. АН БССР, 1955.
9. Непорент Б. С., Тр. ГОИ, Сессия памяти С. И. Вавилова.— Оборониздат, 1953.

---

* Формулы для спектров были получены также Ратнером и Зильберманом [20].

10. Williams F., J. Chem. Phys., **19**, 457 (1951); Williams F., Hebb M., Phys. Rev., 84, 1181 (1951); Klick C., J. Phys. Chem., **57**, 776 (1953).
11. Кристофель Н. Н., Оптика и спектроскопия, **7**, 78 (1959); Тр. ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, вып. 7, 85 (1958); вып. 7, 112 (1958); вып. 10, 3 (1959); вып. 10, 43 (1959).
12. Кирс Я. Я., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, вып. 4, 108 (1956).
13. Ребане К. К., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, вып. 7, 62 (1958).
14. Лущик Н. Е., Лущик Ч. Б., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, вып. 6, 5 (1957); Лущик Ч. Б., Лущик Н. Е., Шварц К. К., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, вып. 8, 3 (1958).
15. Ландау Л., Лифшиц Е., Квантовая механика, ч. 1.— ГИТТЛ, 1948.
16. Рыжик И. М., Градштейн И. С., Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений.— ГИТТЛ, 1951.
17. Бахшиев Н. Г., Оптика и спектроскопия, **6**, 250 (1959).
18. Симм Э.-М., Дипломная работа.— Тартуский гос. ун-т, 1957.
19. Верницкая А., Дипломная работа.— Тартуский гос. ун-т, 1959.
20. Ратнер А. М., Зильберман Г. Е., Доклад на III Совещании по теории полупроводников.— Львов, 1959.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. А. БОРИСЕВИЧ и В. В. ГРУЗИНСКИЙ

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПАРОВ АНТРАХИНОНОВ

1. Соединения антрахинонового ряда ввиду их практической и научной важности давно привлекают внимание спектроскопистов. По электронным спектрам поглощения растворов антрахинона и его производных имеется обширная литература [1—6]. По люминесценции растворов этих соединений в литературе имеются отрывочные данные [7, 8]. Ферстер [8] отмечает, что люминесцируют те производные антрахинона, в которых возможно образование внутримолекулярной водородной связи. Недавно Шигорин, Щеглова и Нурмухаметов [9] по известному методу Э. В. Шпольского изучили люминесценцию замороженных растворов антрахинонов.

Флуоресценцию паров антрахинона наблюдали еще Видеман и Шмидт [10]. Карякин и Теренин [3, 11] обнаружили флуоресценцию паров 24 производных антрахинона; авторы тщательно изучили тушение кислородом флуоресценции паров и адсорбатов этих веществ.

2. В настоящей работе систематически изучены спектры флуоресценции и поглощения паров восьми антрахинонов.

Спектры флуоресценции измерялись при помощи высокочувствительного фотоэлектрического спектрометра, поглощения — при помощи фотоэлектрической установки, собранной на базе спектрофотометра СФ-4; опыты велись в условиях вакуума (10^{-5} мм рт. ст.). Для исследования были взяты антрахиноны, отличающиеся положением и характером заместителей: антрахинон (I), 2-хлорантрахинон (II), 2-этилантрахинон (III), 1-хлорантрахинон (IV), 1,5-дихлорантрахинон (V), 1-аминоантрахинон (VI), 1,2-диоксиантрахинон (ализарин) (VII) и 1,4-диоксиантрахинон (хинизарин) (VIII). Вещества тщательно очищались перекристаллизацией и последующей возгонкой в вакууме.

3. Результаты измерений спектров представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1 приведены в шкале частот спектры люминесценции паров и спектры поглощения паров и растворов в этиловом спирте; там же приведены и структурные формулы изучаемых молекул. За единицу приняты значения интенсивности в максимуме полосы люминесценции паров и оптической плотности в максимуме наиболее коротковолновых полос поглощения паров и растворов. Отметим, что антрахиноны I—V характеризуются необычно слабым поглощением в длинноволновой области, прилегающей к спектру люминесценции. Только при увеличении концентрации* этих веществ удается получить длинноволновую полосу поглощения в парах и растворах, которая очень сильно перекрывается со второй полосой поглощения. На рис. 1 длинноволновая часть спектра поглощения паров всех изученных веществ изображена в увеличенном масштабе. В последнем случае за единицу принято значение оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения, если он отчетливо проявлялся. На рис. 2 спектры поглощения паров изображены в логарифмической шкале,

---

* Упругость паров известна из литературных данных [12] только для антрахинона и хинизарина. При измерении длинноволновой полосы поглощения этих веществ давления равнялись соответственно 1,8 и 0,1 мм рт. ст. Коротковолновые полосы поглощения этих соединений хорошо проявляются при равных давлениях (0,01 мм рт. ст.).

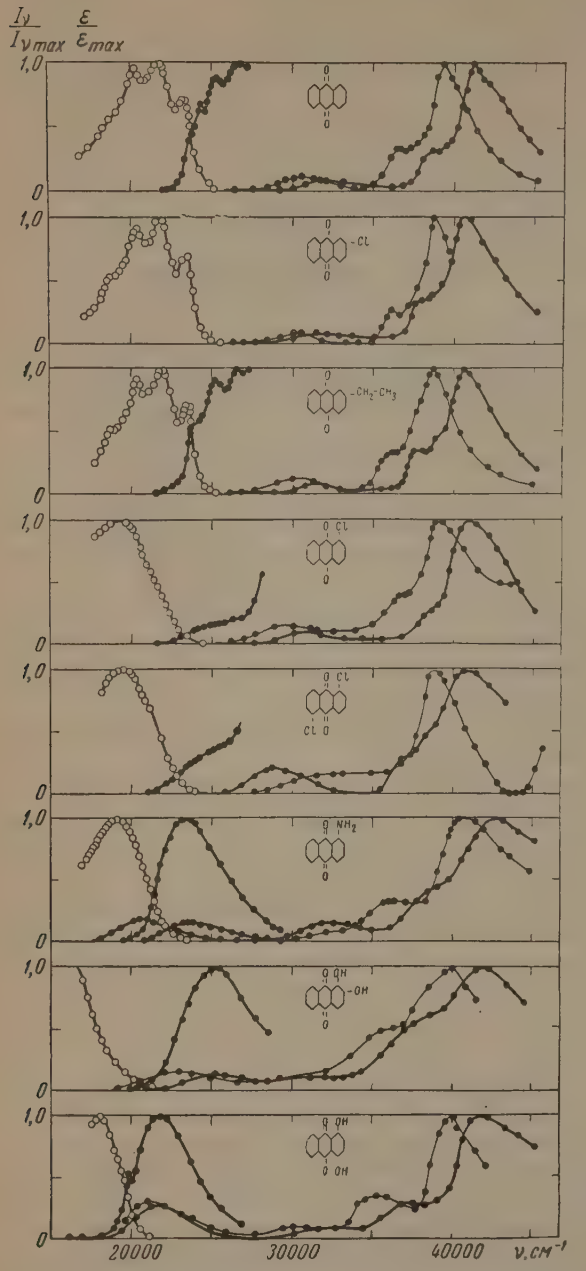


Рис. 1. Спектры флуоресценции паров и спектры поглощения паров (жирные линии) и растворов (тонкие линии) антрахинонов: светлые точки — флуоресценция; черные точки — поглощение

которая удобна для сравнения относительных значений коэффициента поглощения по спектру.

Из рис. 1 и 2 видно, что исследованные антрахиноны сильно различаются по спектрам.

У веществ I—III в спектре флуоресценции паров проявляется структура, которая незначительно размывается при увеличении давления (0,02—17 мм рт. ст.) и температуры (160—350°) паров. Длинноволновая полоса поглощения паров также имеет структуру, которая качественно повторяет структуру полосы флуоресценции *. В полосе флуоресценции и длинноволновой полосе поглощения проявляется по четыре максимума с разностью частот 1600 см$^{-1}$ и 1400 см$^{-1}$ соответственно. Спектры этих трех веществ практически идентичны.

У веществ IV и V отчетливой структуры в спектре флуоресценции и первой полосе поглощения не наблюдается, хотя следы ее сохраняются. Спектры флуоресценции этих веществ сдвинуты в длинноволновую область по отношению к спектрам трех предыдущих веществ на 1300 см$^{-1}$.

Общей спектральной особенностью веществ I—V является сравнительно слабое поглощение в пределах длинноволновой полосы спектра. Коэффициент поглощения в максимуме этих полос для паров и растворов примерно на два порядка меньше коэффициента поглощения в максимуме второй полосы. Поэтому в ряде работ [2, 3, 5] за длинноволновую полосу поглощения растворов антрахинонов принималась вторая полоса поглощения с максимумом при 325 mμ.

Слабую длинноволновую полосу поглощения антрахинонов следует связать с $n \rightarrow \pi^*$-переходом [13].

Вещества VI—VIII по спектральным свойствам составляют особую группу. Они характеризуются интенсивной флуоресценцией паров. В отличие от предыдущих веществ растворы этих антрахинонов в этиловом спирте обладают заметной люминесценцией. Спектр флуоресценции паров и прилегающая полоса поглощения сдвигаются в длинноволновую область. Наиболее коротковолновая полоса поглощения сдвигается в противоположную сторону. Первая полоса поглощения паров и растворов проявляется при обычных концентрациях. Коэффициент поглощения в максимуме длинноволновой полосы паров хинизарина (VIII) примерно на два порядка выше соответствующего коэффициента поглощения антрахинона (I) (рис. 2).

---

* Длинноволновая полоса вещества II детально не изучалась.

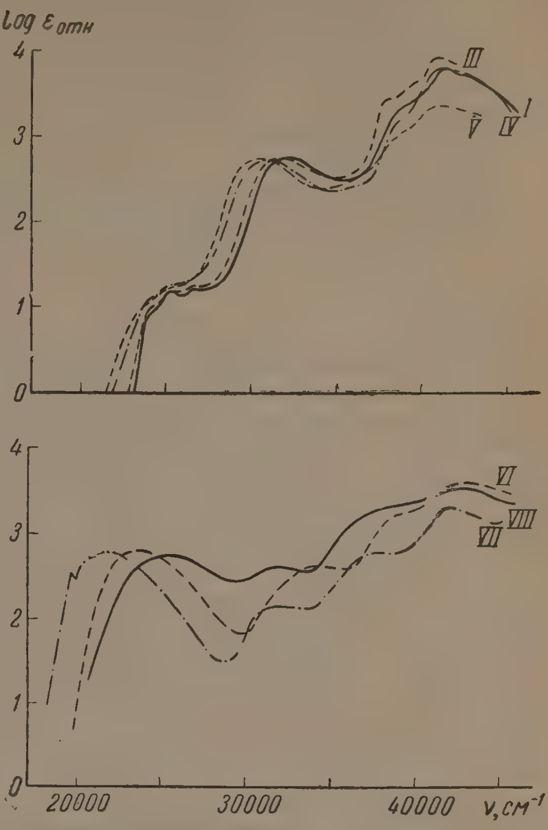


Рис. 2. Относительный коэффициент поглощения паров антрахинонов

4. Описанные выше спектральные различия изученных антрахинонов удается в основном связать со структурными особенностями этих молекул. Характерная структура имеется в спектрах антрахинона и тех производных, у которых заместитель находится в β-положении. Шигорин, Щеглова и Нурмухаметов [9], изучая эти соединения в замороженных растворах, обнаружили линейчатую структуру, при этом разность частот между соответствующими компонентами в главных полосах в среднем равнялась 1664 $см^{-1}$. Эту частоту они приписали группе CO. Наблюдаемую структуру в спектрах паров (1600 $см^{-1}$) следует также связать с группой CO.

Если заместитель находится в α-положении (IV—VIII), то благодаря взаимодействию заместителя с группой CO спектры сдвигаются в длинноволновую область (понижается возбужденный электронный уровень) и теряют структуру. Взаимодействия зависят от природы замещающих групп. В случае замещающих групп OH, NH_2 образуется внутримолекулярная водородная связь [14], сильно воздействующая на электронную конфигурацию молекул. Образованием внутримолекулярной водородной связи следует объяснить описанные выше особенности в электронных спектрах антрахинонов VI—VIII.

В заключение выражаем признательность П. И. Петровичу за интерес, проявленный к настоящей работе.

Институт физики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Lewis, Calvin, Chem. Rev., 25, 273 (1939).
2. Morton, Earlam, J. Chem. Soc., 159 (1941).
3. Карякин А. В., Ж. физ. химии, 23, 1332 (1949).
4. Hartman, Z. Naturforsch., 7a, 36 (1952).
5. Labhart, Helv. chim. acta, 15, 1410 (1957).
6. Maran, Stonehill, J. Chem. Soc., 765 (1957).

7. De Ment, Fluorochemistry.— New York, 1945.
8. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen.— Göttingen, 1951.
9. Шигорин Д. Н., Щеглова Н. А., Нурмухаметов Р. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 37 (1959).
10. Wiedemann, Schmidt, Ann. Phys., **56**, 18 (1895).
11. Карякин А. В., Теренин А. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **13**, 9 (1949).
12. Handbook of Chemistry and Physics, **2**.— Cleveland, Ohio, 1955.
13. Sidman, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4567 (1956).
14. Шигорин Д. Н., Докунихин Н. С., Докл. АН СССР, **100**, 323, 745 (1955); Шигорин Д. Н., Шемякин М. М., Щукина Л. А., Колосов М. Н., Менделевич Ф. А., Докл. АН СССР, **108**, 672 (1956).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Н. А. БОРИСЕВИЧА и В. В. ГРУЗИНСКОГО

Р. Н. Нурмухаметов.— Сплошной характер спектра испускания и поглощения паров III группы соединений (с внутримолекулярной водородной связью) можно понять на основе данных, полученных в нашей лаборатории. Наличие Н-мостика в молекуле α-производного антрахинона приводит не просто к смещению электронных уровней, но и к существенному перераспределению в молекуле энергий по электронно-колебательным подуровням. К примеру, спектр 1,2-аминохлорантрахинона состоит из диффузных ($\Delta\nu \sim 150$—200 см$^{-1}$) эквидистантных полос с вибрационной разностью 440 см$^{-1}$ в испускании и 420 см$^{-1}$ в поглощении. Наличие резонансной полосы указывает на то, что наблюдаемое свечение является флуоресценцией, в то время как сам антрахинон и ряд производных в замороженных растворах фосфоресцируют. Спектры соединений III группы диффузны даже при низких температурах; полосы их разделены небольшим интервалом и легко перекрываются в парах в результате дополнительного уширения.

В. В. Грузинский.— В работе указывается, что спектры паров антрахинонов IV — VIII не только смещаются в длинноволновую область, но и теряют структуру. Последнее, разумеется, является результатом перераспределения энергии по электронно-колебательным подуровням. Согласно данным Карякина [3], длительность свечения паров антрахинона и некоторых его производных — порядка 10^{-9} сек.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. Л. БРОУДЕ и В. С. МЕДВЕДЕВ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ АНТРАЦЕНА

При исследовании зависимости интенсивности люминесценции ряда кристаллов от длины волны возбуждающего света было обнаружено изменение интенсивности свечения для некоторых длин волн возбуждения [1—4]. Наблюдающиеся при этом осцилляции на соответствующей кривой — «спектре возбуждения люминесценции» — обычно объясняют специфическим влиянием поверхности образца на излучательную аннигиляцию диффундирующих к ней экситонов.

Существенный интерес представляет изучение спектров возбуждения люминесценции таких объектов, в которых исключается экситонный механизм передачи энергии. Мы исследовали люминесценцию различных растворов антрацена, возбуждаемых в области поглощения антрацена и прозрачности растворителя.

Возбуждающий свет от лампы ДКСШ-1000 монохроматизировался прибором ДСФ-8 (3 Å мм$^{-1}$). Второй небольшой монохроматор (150Å мм$^{-1}$) выделял нужную область люминесценции образца, помещенного в интегрирующую сферу. Регистрация свечения производилась фотоумножителем ФЭУ-19. При измерении спектров возбуждения люминесценции толщина образца выбиралась таким образом, чтобы обеспечить стопроцентное поглощение света.

В качестве растворителей были использованы стирол, полистирол, дигидроантрацен, нафталин. В первом случае антрацен растворялся в свежем стироле непосредственно после его перегонки. Растворение в полистироле и нафталине осуществлялось введением навески антрацена в расплавленный полистирол (100÷120°) или нафталин (80°). В качестве раствора антрацена в дигидроантрацене использовался препарат, содержащий около 1÷2% примеси антрацена.

Во всех указанных образцах было обнаружено практически полное постоянство выхода люминесценции во всей области поглощения антрацена, соответствующей первому электронному переходу (3950÷3300 Å); только на длинноволновом крае наблюдался резкий спад выхода * (рис. 1).

Иная картина была обнаружена при исследовании полимеризатов антрацена и стирола, полученных при полимеризации раствора антрацена в стироле при 150÷170° в течение 5÷6 час. На рис. 2 показаны кривая спектрального распределения квантового выхода люминесценции такого полимеризата и кривая спектра поглощения этого же образца.

Так же как и для спектров возбуждения кристалла антрацена [2], в этом случае имеется антикорреляция между квантовым выходом люминесценции и коэффициентом поглощения в пределах отдельных полос. Заключается она в том, что для тех длин волн, при которых в спектре поглощения наблюдаются максимумы, на кривой выхода расположены минимумы. С другой стороны, как это видно из рис. 2, одновременно с общим уменьшением поглощения при продвижении в коротковолновую об-

---

* Природа этого спада неоднократно обсуждалась в литературе [5]; согласно некоторым представлениям, он связан с возрастающей с увеличением длины волны ролью слабого неактивного побочного поглощения.

ласть (в пределах первого электронного перехода в молекуле антрацена) падает и выход люминесценции. В результате однозначная связь между величиной коэффициента поглощения и интенсивностью люминесценции отсутствует: для разных участков кривой поглощения, отвечающих одинаковым значениям коэффициента поглощения, величина выхода резко отлична (точки A и A' на рис. 2).

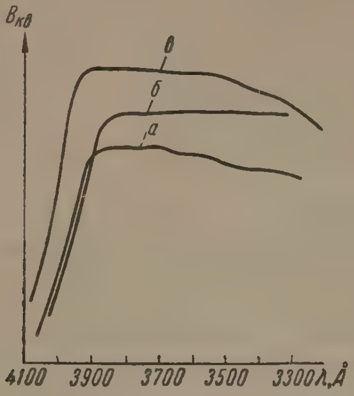


Рис. 1. Спектральное распределение квантового выхода люминесценции растворов антрацена: *а* — в стироле; *б* — в полистироле; *в* — в дигидроантрацене

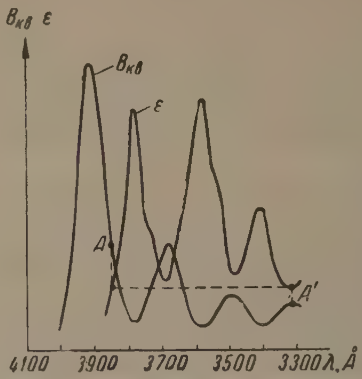


Рис. 2. Спектральное распределение квантового выхода люминесценции и спектр поглощения полимеризата антрацен — полистирол

Тщательный анализ возможных методических погрешностей и специальные экспериментальные проверки показали, что найденная нами структура в кривой квантового выхода люминесценции не связана с неактивным поглощением какой-либо неконтролируемой примесью, не связана с реабсорбцией света люминесценции, а также с анизотропией излучения, с неравномерным распределением антрацена в блоке или с селективным отражением света возбуждения. При температуре 20° К были получены спектры люминесценции как раствора антрацена в полистироле, так и совместного полимеризата антрацена и стирола. Близость положения и характера этих спектров к спектру люминесценции раствора антрацена в спирте позволили заключить, что в используемых нами образцах микрокристаллы антрацена не образуются.

Исследование образцов полимеризата с концентрацией антрацена в пределах от 0,05 до 10% (по весу) показало, что вид кривой выхода (положение и относительная интенсивность отдельных максимумов) не зависит от концентрации. Отсутствие концентрационной зависимости показывает, что наблюдаемая структура на кривой выхода люминесценции не может объясняться миграцией энергии по примесным молекулам антрацена *.

Аналогичная структура в спектрах возбуждения твердых растворов антрацена в полистироле, нафталине и дигидроантрацене была также проявлена после длительного (4÷8 час) облучения этих образцов сквозь фильтр Вуда (максимум пропускания 3800 Å). На рис. 3 показана часть из этих спектров возбуждения, полученных после облучения образцов (ср. рис. 1). Как было обнаружено, облучение приводит к изменениям в образце не только непосредственно вблизи поверхности, но и практически во всей его толще в соответствии с глубиной проникновения возбуждающего света. Проверено это было по спектрам возбуждения образцов с последовательно удаленными поверхностными слоями.

---

* Абсолютные интенсивности свечения не измерялись. Поэтому мы ничего не можем сказать о концентрационной зависимости интегральной интенсивности свечения.

Полученные нами результаты могут быть поняты, если принять, что при совместной полимеризации стирола и антрацена молекулы антрацена каким-то образом внедряются в цепочку полистирола [6, 7], оказываясь в существенно иных условиях, нежели в обычном растворе. Такое же внедрение молекулы в цепь или ее ассоциация с другими молекулами, как показывает опыт, осуществляется в результате фотохимического действия ультрафиолетового облучения. Для окончательной проверки этого заключения было измерено спектральное распределение выхода люминесценции раствора полимеризата антрацен — полистирол в жидком бензоле. Было обнаружено, что кривая выхода люминесценции такого образца практически полностью подобна кривой *а* выхода твердого полимеризата. Это свидетельствует, во-первых, о том, что молекула антрацена действительно внедряется в полистироловую цепь и не покидает ее даже при растворении полистирола, и, во-вторых, подтверждает, что причиной появления структуры в спектре возбуждения являются те взаимодействия между молекулой антрацена и полимерной цепью, которые возникают при этом внедрении.

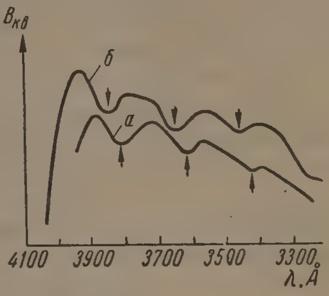


Рис. 3. Спектральное распределение квантового выхода люминесценции твердых растворов антрацена после облучения образцов: *а* — в полистироле; *б* — в дигидроантрацене

Характер внедрения молекулы антрацена в цепочку полимера и природа сил, удерживающих ее, пока не ясны. Можно было бы предположить [7], что молекула антрацена и стирольное звено образуют валентную связь. Однако наблюденный нами небольшой сдвиг спектра поглощения (менее 50 Å) раствора полимеризата относительно спектра раствора антрацена в гексане противоречит этому *.

Известно [9], что при совместной полимеризации антрацена и стирола часть молекул антрацена (одна молекула на две полимерные цепи) внедряется в полимерную цепочку, образуя валентную связь в положении 9 или 10. Наблюденное нами явление не связано с этой небольшой группой внедренных молекул: оно характерно для всего введенного количества антрацена. Прямой проверкой этого явилось также исследование спектров возбуждения полимеризатов стирола и 9,10-диметилантрацена. Оказалось, что полимеризат, в котором исключается возможность валентной связи молекулы 9,10-диметилантрацена с полимерной цепью [9], показывает резко выраженную структуру в спектре возбуждения, свидетельствующую о невалентном внедрении молекулы в цепь.

Таким образом, найденные особенности спектрального распределения выхода люминесценции полимеризатов и их спектры люминесценции могут служить основанием для утверждения, что молекулы антрацена образуют лабильные невалентные связи с цепочкой полимера, быть может осуществленные за счет взаимодействия π-электронных систем (обнаружить аналогичную, ярко выраженную структуру в спектре возбуждения полимеризата антрацен — полиметилметакрилат пока не удалось). Образование этих связей определяет частичный отвод энергии возбуждения при различных длинах волн возбуждающего света и приводит к появлению структуры в соответствующем спектре возбуждения.

Природа этой перекачки энергии и связь ее со структурой и природой спектра поглощения остается невыясненной. Из результатов настоящей работы, однако, уже сейчас следует, что для объяснения структуры на кривой квантового выхода люминесценции можно привлекать не только обычно используемую гипотезу о миграции экситонов к поверхности образца, но также и представления об особых взаимодействиях молекулы с окружающей средой. Вопрос о том, каким образом подобные взаимодействия приводят к непостоянству квантового выхода люминесценции, является предметом дальнейших исследований.

---

* Известно, что замещение одного водорода молекулы антрацена на метильную группу уже приводит к сдвигу спектра на 120 Å [8].

Наблюденное нами явление возникновения осцилляций квантового выхода люминесценции при лабильных связях между люминесцирующей молекулой и средой может быть интерпретировано как избирательное внешнее тушение для разных длин волн возбуждающего света.

Представляет интерес выяснить, не возникает ли аналогичная избирательность к длине волны возбуждения в известных примерах внешнего тушения люминесценции как при увеличении концентрации, так и при добавлении в раствор специальных тушителей. Выяснение этого вопроса поможет, как нам кажется, установить природу внешнего тушения люминесценции.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Wright G. T., Proc. Phys. Soc. B, 68, 701 (1955).
2. Борисов М. Д., Вишневский В. Н. Укр. физ. ж., 1, 371 (1956).
3. Klick C. C., Phys. Rev., 98, 274 (1953).
4. Броуде В. Л., Еременко В. В., Медведев В. С., Ж. техн. физ., 28, 2563 (1958).
5. Степанов Б. И., Успехи физ. наук, 58, 3 (1956).
6. Krenz F. H., Trans. Faraday Soc., 51, 172 (1955).
7. Hinrichs H. H., Z. Naturforsch. a., 9, 617 (1954).
8. Черкасов А. С., Оптика и спектроскопия, 4, 496 (1959).
9. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Котон М. М., Ж. физ. химии, 31, 1532 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. Т. ШПАК и Е. Ф. ШЕКА

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НАФТАЛИНА, СОДЕРЖАЩЕГО МАЛЫЕ ПРИМЕСИ

1. Исследованию люминесценции молекулярных кристаллов посвящено большое количество работ, но вопрос о природе люминесценции этих кристаллов до сих пор остается открытым.

Анализ экспериментального материала, имеющегося в литературе, показывает, что в большинстве случаев люминесценция молекулярных кристаллов связана со свечением примесей или структурных дефектов, которые всегда бывают в реальных кристаллах [1]. Резонансное совпадение коротковолновых полос в спектрах люминесценции с резко поляризованными длинноволновыми полосами собственного поглощения, которые, согласно теории Давыдова [2], связаны с образованием в кристаллах свободных экситонов, наблюдалось при низких температурах только в спектрах кристаллов нафталина ($T = 77°$ K) [3].

2. Интенсивный спектр люминесценции кристаллического нафталина при $T = 20{,}4°$ K начинается полосой с $\nu = 31060$ см [4], резонансно совпадающей со слабой полосой в спектре поглощения. Интенсивность последней полосы существенно различна в спектрах поглощения разных препаратов нафталина. Прямым введением в нафталин примесей было установлено, что полоса с $\nu = 31060$ см$^{-1}$ обусловлена примесью β-метилнафталина [5]. Это говорит о том, что известный спектр люминесценции кристаллического нафталина является примесным.

3. В спектре люминесценции кристаллического нафталина, подвергшегося очистке от β-метилнафталина методом зонной плавки, была обнаружена слабая, поляризованная по a-направлению полоса люминесценции с $\nu = 31480 + 3$ см$^{-1}$ (A-полоса), которая практически совпадает с резко поляризованной A_1-полосой ($\nu = 31476$ см$^{-1}$) в спектре поглощения кристалла [6]. Интенсивность A-полосы растет при переходе к спектрам более чистых образцов (рис. 1).

При повышении температуры кристалла до 77° K в его спектре люминесценции появляется еще одна полоса с $\nu = 31623 \pm 3$ см$^{-1}$ (B-полоса), которая поляризована по b-направлению и резонансно совпадает со второй резко поляризованной B_1-полосой в спектре поглощения кристалла при $T = 77°$ K (рис. 2).

Повышение температуры до $200 \div 210°$ K приводит к размытию и частичной деполяризации A- и B-полос, а также к появлению новой коротковолновой полосы с $\nu = 31900$ см$^{-1}$ (I-полоса), которая может быть сопоставлена с полосой с $\nu = 31956$ см$^{-1}$ в спектре поглощения кристаллического нафталина при $T = 20{,}4°$ K (рис. 3).

Дальнейшее повышение температуры образца до комнатной и выше приводит к видимому усилению всех коротковолновых полос люминесценции, полной деполяризации этих полос и к появлению широкой слабой полосы, расположенной в области резко поляризованных A_2- и B_2-полос поглощения (при $T = 20{,}4°$ K) [6].

Кроме того, в спектрах поглощения толстых монокристаллов нафталина ($d \sim 5 \div 7$ мм) при $T = 77°$ K и выше наблюдается длинноволновая полоса с $\nu = 31100$ см$^{-1}$, интенсивность которой растет при повышении температуры. По-видимому, эта полоса связана с $1 \to 0$-переходами.

4. Если принять, что резко поляризованные A_1- и B_1-полосы поглощения являются компонентами давыдовского расщепления О—О-перехода [7], то полученные в данной работе экспериментальные результаты могут быть истолкованы следующим образом.

Поглощенная кристаллом световая энергия передается мигрирующими по кристаллу экситонами от основной решетки к молекулам примеси, на которых происходит акт высвечивания. По мере очистки кристалла вероятность столкновения экситонов с молекулами примеси уменьшается. Это приводит к появлению люминесценции, связанной с переходами из экситонных состояний в основное, т. е. к появлению резко поляризованной собственной или экситонной люминесценции кристалла, причем при $T = 20{,}4°$ K в спектре люминесценции наблюдается только одна компонента (A-полоса), связанная с переходами с нижайшей экситонной зоны в основное состояние.

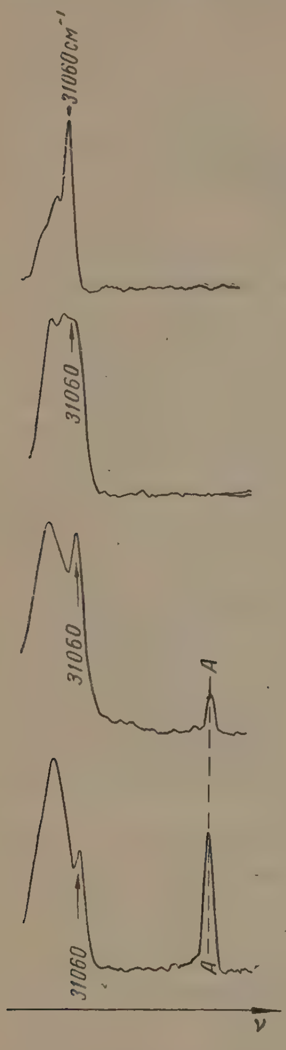


Рис. 1

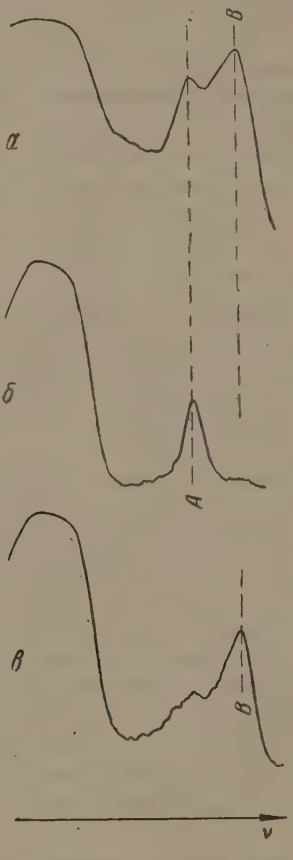


Рис. 2

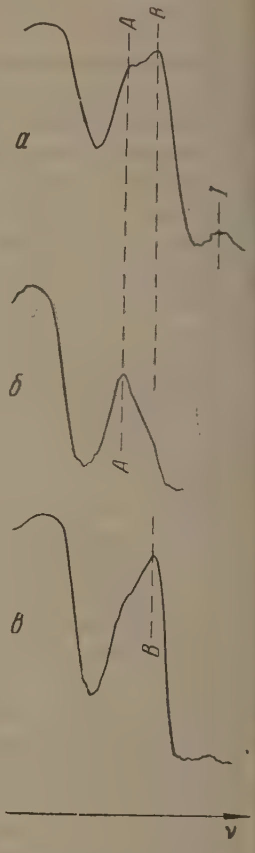


Рис. 3

Рис. 1. Микрофотограммы спектров люминесценции кристаллического нафталина при $T = 20{,}4°$K (неполяризованный свет). Содержание β-метилнафталина в образцах, спектры которых приведены на рисунке, уменьшается от верхнего спектра к нижнему

Рис. 2. Микрофотограммы спектров люминесценции кристаллического нафталина при $T = 77°$K; *а* — неполяризованный свет; *б* — *а*-компонента; *в* — *b*-компонента

Рис. 3. Микрофотограммы спектров люминесценции кристаллического нафталина при $T = 200 \div 210°$K: *а* — неполяризованный свет; *б* — *а*-компонента; *в* — *b*-компонента

В работе [1] показано, что в общем случае при низких температурах экситонная люминесценция должна быть крайне затруднена. Возрастание интенсивности этой люминесценции по сравнению с другими видами люминесценции возможно при повышении температуры. Этот процесс будет конкурировать с усилением безызлучательных переходов.

Приведенные выше экспериментальные данные показывают, что при повышении температуры собственная люминесценция кристалла разгорается (появление новых полос). Это можно объяснить тем, что в случае кристаллического нафталина безызлучательные переходы компенсируются увеличением заселенности экситонных зон за счет увеличения kT.

Деполяризация резко поляризованных A- и B-полос при повышении температуры связана, вероятно, с нарушениями трансляционной симметрии решетки тепловыми флуктуациями плотности и образованием в кристаллах при высоких температурах большого числа дефектов.

5. Таким образом, в случае кристаллического нафталина с малым содержанием примесей удалось наблюдать люминесценцию, которую по ее проявлениям и закономерностям можно назвать экситонной.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Броуде В. Л., Прихотько А. Ф., Рашба Э. И., Успехи физ. наук, **67**, 99 (1959).
2. Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. — Изд. АН УССР, Киев, 1951.
3. Griessbach D., Will G., Wolf H. C., Z. Naturforsch., **11*a***, 791 (1956).
4. Обреимов И. В., Шабалдас К. Г. J. Phys., **7**, 168 (1943).
5. Прихотько А. Ф., Шпак М. Т., Оптика и спектроскопия, **6**, 119 (1959).
6. Прихотько А. Ф., Ж. эксперим. и теор. физ., **19**, 383 (1949).
7. McClure D. S., Schnepp O., J. Chem. Phys., **23**, 1575 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. Н. ФАЙДЫШ

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ФОТОПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ АНТРАЦЕНА

Благодаря миграции энергии электронного возбуждения в органических кристаллах типа натфалина и антрацена большое влияние на люминесценцию и фотопроводимость могут оказывать поверхность, различные примеси и дефекты. Исследования такого влияния должны помочь выяснению природы спектра люминесценции, установлению действительного перекрывания спектров поглощения и люминесценции, которое определяет вероятность передачи энергии электронного возбуждения от одних молекул к другим. В данной работе приводятся результаты исследований некоторых из этих вопросов.

1. Влияние поверхности и примесей на люминесценцию антрацена. Согласно предложенной нами феноменологической теории диффузионного движения экситонов [1, 2], квантовый выход для основного вещества кристалла равен:

$$B_0 = \frac{K}{1-K^2\lambda^2}\frac{1}{1+\gamma C_{\text{п}}}\left[H_0\alpha_0\left(-\frac{1}{\lambda}\,\frac{1+e^{-Kd}}{1-e^{-Kd}}\,th\,\frac{\lambda d}{2}+\frac{1}{K}\right)+\right.$$

$$\left.+\frac{s}{\lambda_0^2}\left(\lambda\frac{1+e^{-Kd}}{1-e^{-Kd}}\;th\,\frac{\lambda d}{2}-K\right)\right],$$

где λ — величина, обратная длине диффузионного смещения экситонов; K — коэффициент поглощения возбуждающего света; d — толщина кристалла.

Первый член в этой формуле определяет объемное излучение, второй — излучение молекул, расположенных на поверхности. Расчеты по этой формуле показывают, что при переходе от толстых пленок ($d > 1\ \mu$) к тонким ($d = 0{,}1\ \mu$) доля поверхностного излучения возрастает от ~ 30 до 80%.

В микрокристаллах антрацена, создаваемых рекристаллизацией в твердом растворе, практически все высвечивание должно происходить на поверхности. Если в кристалл антрацена ввести большое количество нафталина в качестве примеси, создающей дефекты, то в результате миграции энергии возбуждения значительная часть излучения будет обусловлена молекулами антрацена, расположенными вблизи молекул нафталина [3]; вследствие этого спектр люминесценции будет приближаться к спектру микрокристаллов антрацена в нафталине.

Ожидаемые эффекты действительно наблюдаются на опыте. На рис. 1 представлено распределение квантовой интенсивности в спектрах люминесценции кристаллов с $d = 10\ \mu$ и $d = 0{,}1\ \mu$, микрокристаллов антрацена в нафталине ($c_{\text{а}} = 10^{-2}$ г/г) и кристаллов антрацена с примесью нафталина ($c_{\text{н}} = 10^{-2}$ г/г). Измерения сделаны при 295°К (образцы в вакууме). Интенсивности приравнены в точке $\lambda = 428$ mμ, на интенсивность которой реабсорбция мало влияет [4]. Основные различия в спектрах связаны со сдвигом полос и перераспределением энергии между полосами в спектре. Наблюдаемые изменения частично обусловлены изменением роли реабсорбции в рассматриваемых случаях. Однако характер сдвигов смещения длинноволновых полос указывают, что они в основном обусловлены влиянием материала подложки (в тонких пленках) и молекул нафталина на люминесценцию антрацена. Это предположение подтверждается сходством в характере распределения энергии в трех последних

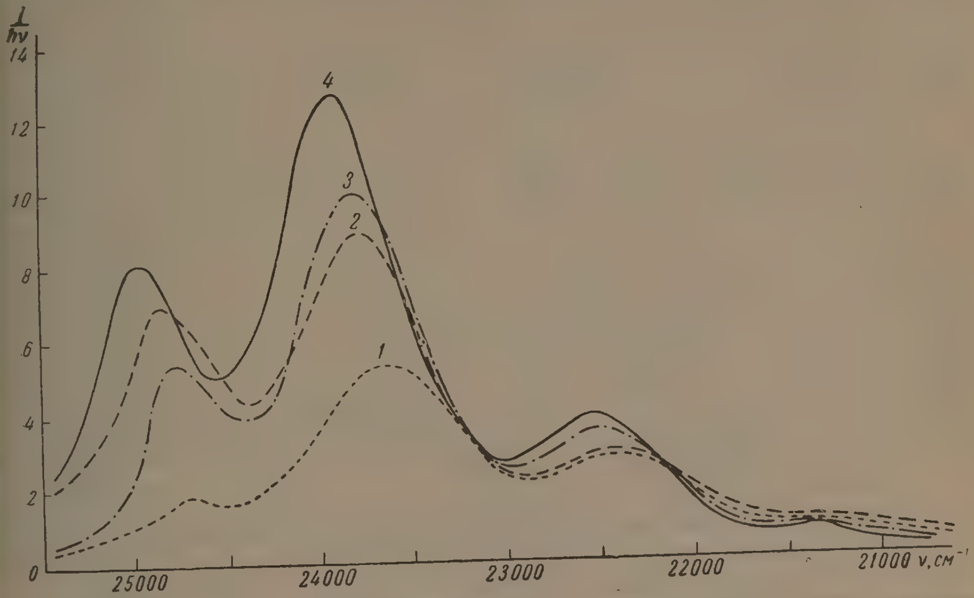


Рис. 1. Распределение квантовой интенсивности в спектре люминесценции антрацена при 290° K и $\lambda_в = 365$ mμ: *1* — пленка антрацена $d = 11$ μ; *2* — пленка антрацена $d = 0{,}1$ μ; *3* — пленка антрацена с примесью нафталина $d = 5$ μ; *4* — пленка нафталина с примесью антрацена $d = 12$ μ

случаях (сходство стало бы еще большим при учете реабсорбции в кристаллах антрацена с примесью нафталина и свечения отдельных молекул в растворе антрацена в нафталине). Можно предположить, что сильное возрастание коротковолновой полосы в значительной степени обусловлено изменениями вероятности переходов при расположении молекул на поверхности кристалла или вблизи дефектов (молекул нафталина).

Как показали наши опыты, роль поверхностного излучения несколько возрастает при введении в кристалл антрацена примесей, захватывающих экситоны (нафтацен, феназин).

Аналогичные опыты были проведены при 90° K (рис. 2). Сдвиг полос при снижении температуры и при уменьшении толщины при низкой температуре различный для разных полос. Возрастание интенсивности коротковолновой полосы при снижении температуры частично связано с изменением вероятности различных переходов, что подтверждается опытами при малой концентрации антрацена в нафталине, а частично с уменьшением реабсорбции. Сильное возрастание коротковолновой полосы при переходе от кристаллов с $d = 10$ μ к $d = 0{,}1$ μ при 90° K, когда влияние реабсорбции уменьшилось, говорит в пользу предположения об усилении роли поверхностного излучения.

Введение феназина и нафталина в кристалл антрацена очень мало сказывается на спектре люминесценции при 90°K. Введение этих примесей приводит только к изменению соотношения интенсивностей двух максимумов в коротковолновой полосе. Уменьшение влияния примесей при низкой температуре подтверждается нашими опытами, которые показали, что передача энергии возбуждения от антрацена к феназину значительно (примерно в три раза) меньше при 90°K, чем при 290°K.

Исходя из предполагаемого влияния поверхности, естественно ожидать, что спектр люминесценции должен зависеть от коэффициента поглощения возбуждающего света. Расчеты показывают, что при переходе от возбуждения $\lambda = 365$ mμ к $\lambda = 313$ mλ, когда коэффициент поглощения падает примерно в четыре раза, доля поверхностного излучения падает от 30 до $6 \div 7\%$.

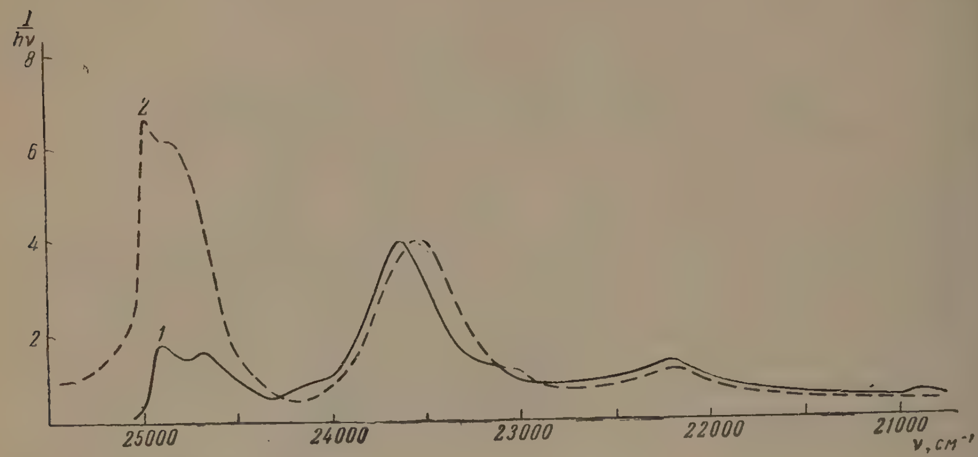


Рис. 2. Распределение квантовой интенсивности в спектре люминесценции антрацена при 90° K и $\lambda_в = 365$ mμ: *1* — пленка антрацена $d = 10$ μ; *2* — пленка антрацена $d = 0{,}1$ μ

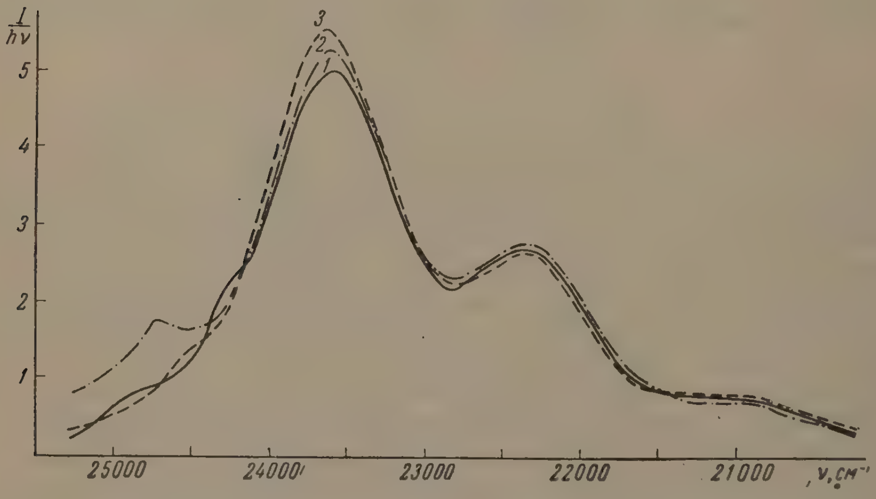


Рис. 3. Распределение квантовой интенсивности в спектре люминесценции антрацена при 290° K; *1* — пленка антрацена $d = 11$ μ, $\lambda_в = 313$ mμ; *2* — пленка антрацена $d = 11$ μ, $\lambda_в = 365$ mμ; *3* — пленка антрацена ($d = 10$ μ), покрытая феназином, $\lambda_в = 365$ mμ

Как видно из рис. 3, такое изменение возбуждения приводит к значительному уменьшению интенсивности в коротковолновой области и наличие первой полосы почти незаметно. Частично этот эффект может быть обусловлен различием в энергии возбуждающих фотонов. Если влияние поверхностного излучения имеет рассмотренное выше значение, то нанесения тонкой тушащей пленки (феназин [5]) на поверхность кристалла антрацена должно заметно уменьшить интегральную интенсивность излучения и заметно изменить коротковолновую область. Для опытной проверки, мы нанесли пленку феназина с $d = 0{,}1\ \mu$ на поверхность кристалла.

Приведенные нами измерения (для $d = 10\ \mu$) показали, что без феназина квантовый выход люминесценции антрацена не меняется (с точностью до $3\div4\%$) при переходе от $\lambda = 365$ mμ к $\lambda = 313$ mμ. Нанесение пленки феназина ослабляет интегральную интенсивность в первом случае примерно в 1,35, а во втором в 1,1 раза. Это достаточно хорошо согласуется с расчетами по приведенной выше формуле. Как и следовало ожидать, наблюдается также сильное ослабление коротковолновой полосы (на рис. 3 интенсивности также приравнены при $\lambda = 428$ mμ).

Все рассмотренные выше опыты указывают на заметное влияние поверхности и различных примесей на люминесценцию антрацена. Влияние различных дефектов в решетке на люминесценцию кристаллов антрацена рассмотрено и в ряде работ других авторов [6—9].

2. Влияние кислорода и условий приготовления кристаллов антрацена на люминесценцию. Если образец находится под вакуумом, интенсивность люминесценции антрацена не меняется (в пределах $2\div3\%$) при облучении светом в течение многих часов. На воздухе облучение светом приводит к образованию фотооксидов, которые тушат люминесценцию [1, 10, 11]. Согласно нашим измерениям обычно (иногда встречаются образцы с резко отличным поведением) при 90°K интенсивность люминесценции не меняется при облучении светом. При 290° K за 1 час облучения она падает примерно на 20%, а при 360°K — на 35—40%. Следовательно, для образования фотооксидов нужна некоторая энергия активации; можно предположить, что тепловое движение необходимо для достаточного сближения молекул антрацена и кислорода.

Образование фотооксидов, вероятно, происходит при подходе экситона к месту непосредственного контакта молекул антрацена и кислорода. Проведенные нами опыты показали, что введение примесей (феназин, нафтацен), захватывающих экситоны, сильно уменьшает скорость фотоокисления антрацена; при концентрации нафтацена $3\cdot10^{-5}$ г/г спад интенсивности уменьшается раз в пять. В ряде случаев при 360°K добавление указанных примесей приводит при облучении светом к некоторому увеличению интенсивности люминесценции антрацена. Это обусловлено, как показали опыты, уменьшением передачи энергии от антрацена к примеси. В рассмотренных выше опытах образцы антрацена приготовлялись на воздухе (плавлением или возгонкой).

Образцы, приготовленные возгонкой под вакуумом, сильно рассеивают свет, и их поведение значительно отличается от других образцов. Если выделить участок спектра люминесценции в области 4230 Å, то его интенсивность при облучении светом за 2 часа возрастает на $15\div30\%$ (в зависимости от образца), а за 10 час облучения возрастает раза в два. Исследование спектров показало, что в указанных образцах при облучении светом происходит сдвиг полос и заметное перераспределение энергии в спектре люминесценции; при этом именно полоса 4230 Å сильно увеличивается.

Из этих опытов, очевидно, можно сделать вывод, что под действием света в полученных под вакуумом образцах могут происходить структурные изменения.

3. Фотопроводимость в кристаллах антрацена в основном имеет примесный характер и сильно зависит от фотоокисления антрацена [12—14]. Возникновение фотопроводимости, вероятно, обусловлено следующими процессами (схема близка к предложенной в работе [15]). При поглощении света в кристалле возникают экситоны. Вблизи фотооксидов происходит переход из синглетного возбужденного состояния на триплетное, с последующей затем локализацией электрона. Освобожденные в результате дырки и создают фотопроводимость.

Согласно этой схеме следует ожидать, что примеси, перехватывающие экситоны, например нафтацен, должны значительно уменьшить фотопроводимость по двум причинам: 1) вследствие уменьшения роста образования фотооксидов, 2) вследствие уменьшения концентрации экситонов. Наши опыты [14] подтвердили наличие этих эффектов. При введении в кристалл антрацена нафтацена нарастание фототока при облучении образца на воздухе сильно уменьшается из-за уменьшения скорости образования фотооксидов. При этом величина фототока также значительно уменьшается: при $c = 3 \cdot 10^{-5}$ моль моль$^{-1}$ она падает примерно в 4,5 раза, а при $6 \cdot 10^{-4}$ моль моль$^{-1}$ — в 60 раз по сравнению с чистым антраценом.

Следует также отметить, что фотопроводимость в монокристаллических пленках, полученных возгонкой на воздухе, сильно зависит от кристаллографических направлений. При расположении электродов вдоль оси b фотопроводимость примерно в пять раз больше, чем в перпендикулярном направлении. Очевидно, это указывает на сильную зависимость эффективной массы носителей тока в антрацене от направления. Эта зависимость, а также малая подвижность носителей тока и сильная зависимость фототока от температуры говорит в пользу предположения, что электрический ток в антрацене обусловлен переходом электронов от одних молекул к другим с преодолеванием некоторого энергетического барьера, зависящего от расстояния между молекулами.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Кучеров И. Я., Файдыш О. М., Докл. АН УССР, № 1, 57 (1956).
2. Файдыш А. Н., Оптика и спектроскопия, **1**, 595 (1958).
3. Файдыш А. Н., Кучеров И. Я., Тверской Я. А., Оптика и спектроскопия, **1**, 403 (1956).
4. Кучеров И. Я., Файдыш А. Н., Фесенко З. Н., Оптика и спектроскопия, **2**, 462 (1957).
5. Bowen E. I., Mikiewicz E., Smith F. W., Proc. Phys. Soc., A, **62** 128 (1949).
6. Прихотько А. Ф., Фуголь И. Я., Оптика и спектроскопия, **4**, 375 (1958).
7. Броуде В. Л., Еременко В. В., Медведев В. С., Пахомова О. С., Прихотько А. Ф., Укр. фіз. ж., **3**, 232 (1958).
8. Прихотько А. Ф., Изв. АН СССР. Сер. физ. **22**, 1312 (1958).
9. Sidman J. W., Phys. Rev., **102**, 96 (1956).
10. Галанин М. Д., Чижикова З. А., Ж. эксперим. и теор. физ., **26**, 224 (1954).
11. Wright G. T., Proc. Phys. Soc. B, **68**, 701 (1955).
12. Вартанян А. Т., Карпович И. А., Ж. физ. химии, **32**, 178 (1958).
13. Bree A., Carswell G. I., Lyons L. E., J. Chem. Soc., **23**, 128 (1955).
14. Файдиш О. М., Слободяник В. В., Вістник КДУ, № 2, Сер. фіз. та хім., вип. 1, 3 (1959).
15. Теренин А. Н. Радиотехника и электроника, № 8, 1127 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Ш. Д. ХАН-МАГОМЕТОВА, Н. Д. ЖЕВАНДРОВ и В. И. ГРИБКОВ

О ВЛИЯНИИ β-ОБЛУЧЕНИЯ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В ряде работ [1—3] обнаружено и исследовано уменьшение интенсивности фотолюминесценции молекулярных кристаллов под действием ионизующих излучений (α- и β-частиц, γ-лучей, рентгеновского облучения). Это явление получило название деградации люминесценции. Она может служить мерой радиационного поражения молекулярных кристаллов, эффективность которого весьма высока. Уменьшение интенсивности фотолюминесценции происходит по закону

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + AD}, \tag{1}$$

где A — постоянная, а D — доза облучения. Между работами [2, 3] имеется одно экспериментальное разногласие: Блек не обнаружил деградации люминесценции антрацена при β-облучении, в то время как Шульман и др. этот эффект наблюдали.

В работе [4] теоретически получен закон тушения люминесценции (1). Авторы не рассматривают механизм поражения, но используют формальную модель явления, в которой существенную роль играет миграция энергии на большие расстояния в кристалле. Согласие полученного закона с установленным экспериментально позволяет авторам утверждать, что в процессе деградации люминесценции миграция энергии на большие расстояния действительно имеет большое значение. Это согласуется с той ролью, которая, по современным воззрениям, принадлежит свободным экситонам в оптических явлениях, происходящих в молекулярных кристаллах. В частности, по-видимому, свободные экситоны осуществляют перенос энергии возбуждения от основного вещества к примеси в смешанных кристаллах (типа антрацен-нафтацен).

В данной работе исследовано влияние β-облучения на фотолюминесценцию смешанных кристаллов. Объектами изучения были кристаллы чистого антрацена и антрацена с нафтаценом (при различных концентрациях нафтацена).

Источниками β-излучения служили препараты радиоактивных изотопов стронция $Sr^{90} \rightarrow Y^{90}$ (активностью 25 mCu и 100 mCu, средняя энергия β-электронов 0,9 MeV, максимальная 2,2 MeV) и трития H^3 (активностью 0,37 Cu и 3,4 Cu, средняя энергия электронов 5,5 keV, максимальная 18 keV). Максимальные применявшиеся дозы облучения: Sr^{90} $2 \cdot 10^6$ рад и H^3 $3{,}5 \cdot 10^{10}$ рад. Однако сравнивать результаты облучения стронцием и тритием надо с большой осторожностью, так как весьма различны средние длины свободных пробегов электронов. Для электронов стронция эта длина много больше толщин применявшихся монокристаллов (несколько микрон), для электронов трития они одного порядка. Поэтому только в случае Sr^{90} можно говорить о действии электронов на весь объем кристалла, в случае же H^3 можно говорить только о дозе, приходящейся на поверхность кристалла и поглощаемой в слое, прилегающем к этой поверхности.

Было произведено облучение нескольких серий образцов чистого антрацена и с разными концентрациями нафтацена (от 10^{-5} до $5 \cdot 10^{-3}$ г/г). У каждого образца в строго одинаковых оптических и геометрических условиях измерялся спектр фотолюминесценции (при возбуждении $\lambda =$

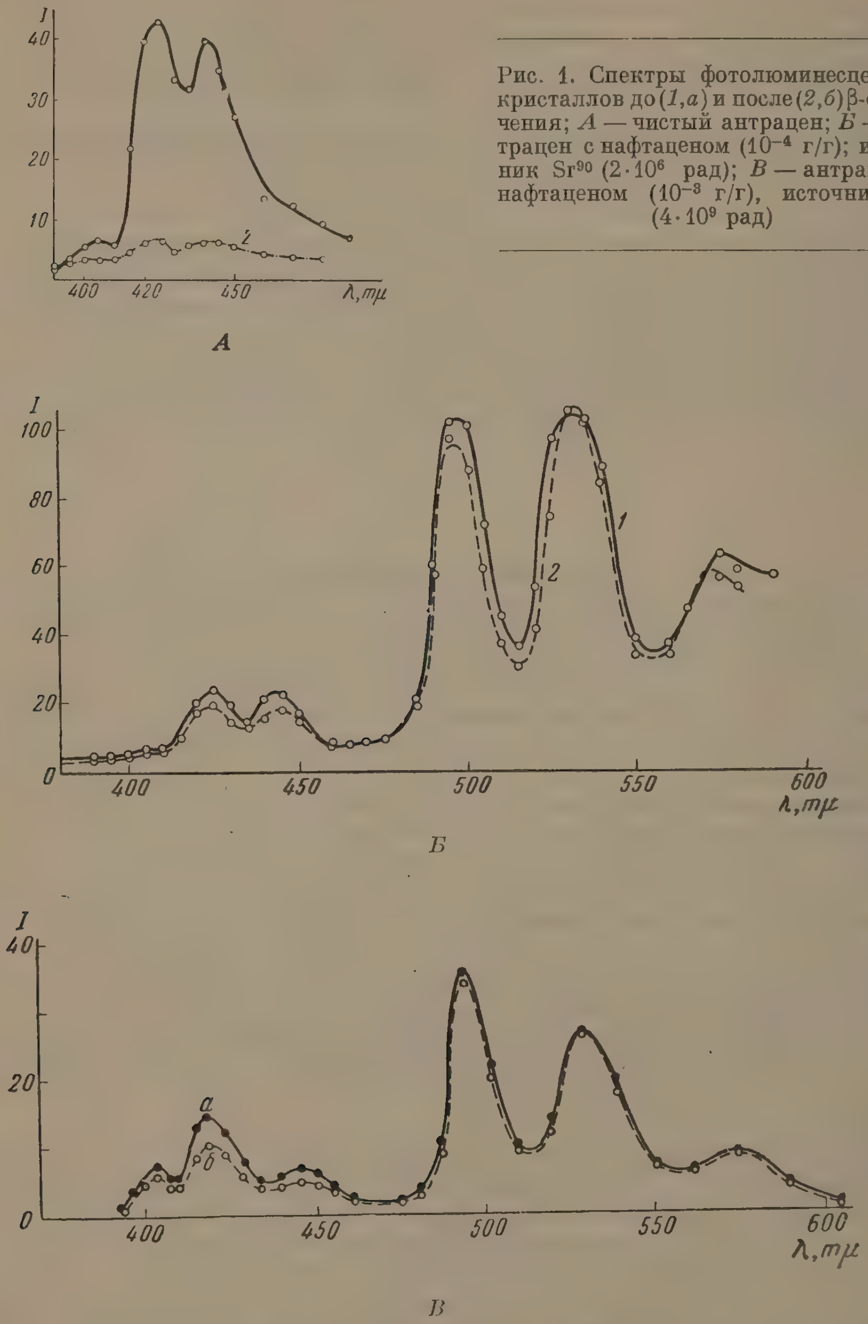


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов до (*1*, *а*) и после (*2*, *б*) β-облучения; *А* — чистый антрацен; *Б* — антрацен с нафтаценом (10^{-4} г/г); источник Sr^{90} ($2 \cdot 10^{6}$ рад); *В* — антрацен с нафтаценом (10^{-3} г/г), источник H^{3} ($4 \cdot 10^{9}$ рад)

$= 365$ mμ) до и после β-облучения. Время облучения составляло 3—6 суток. Были проведены измерения на сериях монокристаллов (при этом оказывалось возможным измерять параллельно поляризацию люминесценции), на блоках, включающих несколько монокристаллов, и на порошкообразных образцах. В последнем случае исследования осложняются влиянием сильной реабсорбции.

Типичные результаты, взятые из одной из серий экспериментов со стронцием, представлены на рис. 1 (*а* и *б*). Облучение чистого антрацена приводит к сильному понижению спектра люминесценции ($I_1/I_0 = 16\%$), относительное же уменьшение люминесценции антрацена в смешанном кристалле гораздо меньше и составляет $I'_1/I'_0 = 71\%$ при концентрации нафтацена 10^{-4} г/г (при еще большей концентрации нафтацена $5 \cdot 10^{-3}$ г/г I'_1/I'_0 становится равным 95%, т. е. практически деградация отсутствует). Спектр же люминесценции нафтацена при этих дозах облучения практически не меняется. Аналогичный результат получен при облучении монокристалла антрацена с нафтаценом (10^{-3} г/г) тритиевым источником с активностью 0,37 Cu (рис. 1, *в*).

Мы проверили специальными опытами, что поглощение возбуждающего света в кристаллах в результате β-облучения с дозой $2 \cdot 10^6$ рад совершенно не изменяется. Таким образом, наблюдаемые явления связаны с изменением выхода люминесценции. Деградация люминесценции необратима; опыты показали, что интенсивность ее практически не восстанавливается даже через месяц после окончания облучения.

Основной результат сводится к тому, что деградация люминесценции антрацена уменьшается в присутствии нафтацена. Может быть, с этим связано указанное выше расхождение результатов между работами [2, 3]. Известно, что антрацен часто бывает загрязнен нафтаценом, и это могло быть причиной малой деградации, наблюдавшейся в [2].

Для объяснения механизма поражения люминесценции молекулярных кристаллов возможны две гипотезы: 1) образование под действием β-облучения неактивно поглощающих, нелюминесцирующих молекул; 2) образование тушащих центров, захватывающих экситоны.

В пользу второй гипотезы говорят результаты упоминавшейся теоретической работы [4]. По-видимому, в кристалле при облучении происходят оба процесса. Возникновение центров тушения приведет к конкуренции двух процессов тушения люминесценции антрацена, связанных с захватом экситонов тушащими центрами и молекулами нафтацена. Время, в течение которого воможно тушение центрами, созданными β-облучением, будет сокращаться из-за захвата экситонов молекулами нафтацена. Может ли эта конкуренция объяснить наблюдаемое уменьшение относительной деградации антрацена в присутствии нафтацена?

Тушение посторонними тушащими центрами описывается формулой

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{1}{1 + q_1},$$

где $q_1 = k_1 c_1$ — константа тушения, пропорциональная концентрации тушащих центров c_1 (c_1 в нашем случае пропорционально D — дозе облучения). Тушение нафтаценом аналогично идет по закону:

$$\frac{I'_0}{I_0} = \frac{1}{1 + q_2},$$

где $q_2 = k_2 c_2$; c_2 — концентрация нафтацена. Одновременное действие обоих тушащих факторов будет следовать закону:

$$\frac{I'_1}{I_0} = \frac{1}{1 + q_1 + q_2},$$

и, следовательно, относительное тушение в кристалле антрацена с нафтаценом центрами, созданными β-облучением, определится формулой:

$$\frac{I'_1}{I'_0} = \frac{1 + q_2}{1 + q_1 + q_2}.$$

Значение q_1 мы можем найти из результатов по деградации чистого антрацена $I_1/I_0 = 16\%$. откуда $q_1 = 5{,}25$. Величину q_2 (для концентрации нафтацена $c_2 = 10^{-4}$ г/г) можно вычислить из данных Галанина и Чижиковой [5] и Боуэна с сотрудниками [6] по измерению выхода люминесценции антрацена в зависимости от концентрации нафтацена, которые находятся между собой в довольно хорошем согласии: $I'_0/I_0 = 17{,}5\%$, откуда $q_2 = 4{,}7$. Зная q_1 и q_2, найдем $I'_1/I'_0 = 52\%$; опыт же дает, как указывалось раньше, 71%.

Таким образом, далеко не все восстановление люминесценции антрацена можно объяснить конкуренцией тушений. Кроме того, не весь процесс деградации сводится к образованию тушащих центров. Возможно, и образование нелюминесцирующих центров (первая гипотеза), а к ним объяснение посредством конкуренции тушений вообще неприменимо.

При обсуждении конкуренции тушений надо принять во внимание еще одно обстоятельсто. Если на поверхности кристаллов происходит тушение экситонов, то оно тоже будет участвовать в конкуренции. Однако вероятность этого тушения будет включена в константы q_1 и q_2, если люминесценция равномерно возбуждается по объему кристалла. Условием этого будет $k\lambda \leqslant 1$, где k — коэффициент поглощения возбуждающего света; λ — длина диффузионного смещения экситона в кристалле антрацена. Для 365 mμ $k = 3\cdot10^4$ см$^{-1}$; $\lambda = \sqrt{D\tau}$ (D — коэффициент диффузии, τ — время жизни экситона), по данным Кучерова и Файдыша [7], составляет $1{,}5\cdot10^{-5}$ см, а по данным Галанина и Чижиковой [5], $1{,}4\cdot10^{-6}$ см. Согласно первым данным $k\lambda < 1$, согласно вторым $k\lambda \leqslant 1$. Таким образом, упомянутое выше условие можно считать выполненным. Только при $k\lambda \geqslant 1$ расчет с учетом тушения экситонов на поверхности существенно может отличаться от приведенного выше.

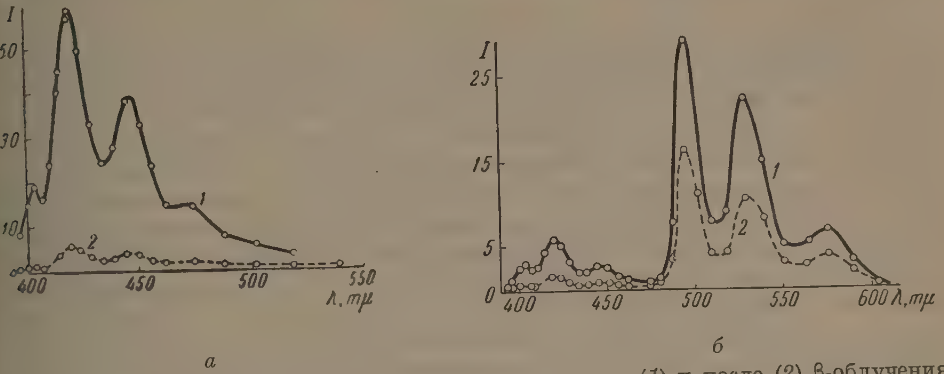
Возникает вопрос, чем может быть вызвано уменьшение деградации люминесценции антрацена в присутствии нафтацена более сильное, чем следует из расчета, основанного на конкуренции тушений?

Можно предположить, что некоторая часть энергии β-электронов, не успев произвести поражающего действия (каков бы ни был его механизм), перехватывается и высвечивается молекулами нафтацена. Пока трудно сказать что-либо более определенное о механизме такой «люминесцентной защиты», но ее существование представляется возможным по аналогии с защитным действием люминесцирующих веществ от фотохимического повреждения пластмасс [8], а также с химической защитой от прямого радиационного поражения полимеров, сложных молекул и биохимических систем [9].

Очевидно, что существенное значение для защитного действия люминесцирующей примеси имеет миграция энергии по кристаллу. Тот факт, что защита имеет заметную эффективность при малых концентрациях примеси, меньших, чем обычно в случаях химической защиты, вполне понятен, так как в случае люминесцентной защиты не происходит необратимых изменений в защищающей примеси — в этом ее преимущество. Поэтому представляется актуальной постановка экспериментов по установлению возможности люминесцентной защиты от радиационного поражения и изучению ее механизма не только в молекулярных кристаллах, но и в пластмассах, полимерах, растворах сложных молекул, а также в биологических системах.

При значительно больших дозах облучения вступает в игру еще один фактор — уменьшение интенсивности люминесценции нафтацена. В этих экспериментах мы применяли тритиевый источник β-электронов с большой активностью (3,4 Cu). Как уже говорилось, пробеги электронов в этом случае невелики. Поэтому облучение производилось, в отличие от стронциевого источника, с той же поверхности кристалла, с какой возбуждалась и измерялась фотолюминесценция. Доза в этих случаях достигала $3{,}6\cdot10^{10}$ рад.

На рис. 2 приведены результаты. Чистый антрацен дает деградацию $I_{1а}/I_{0а} = 10\%$. (Отличие от случая облучения меньшей дозой (16%) не очень значительно. Это понятно, так как деградация идет по гиперболическому закону и при достаточно больших дозах изменения происходят медленно.) Но восстановление люминесценции антрацена в присутствии нафтацена гораздо меньше — для той же концентрации 10^{-4} г/г 27% (вместо 71%). Одновременно наступает деградация нафтацена: $I_{1н}/I_{0н} = 57\%$.



а *б*

Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллов до (*1*) и после (*2*) β-облучения; *а* — чистый антрацен; *б* — антрацен с нафтаценом (10^{-4} г/г); источник H^3 ($3{,}6 \cdot 10^{10}$ рад)

Невозможно предположить, что интенсивность люминесценции нафтацена уменьшается вследствие тушения на центрах, созданных в основной решетке, потому что миграция энергии от нафтацена к антрацену невозможна. Скорее здесь можно предположить, что происходит прямое поражение отдельных молекул нафтацена, в результате которого они становятся нелюминесцирующими.

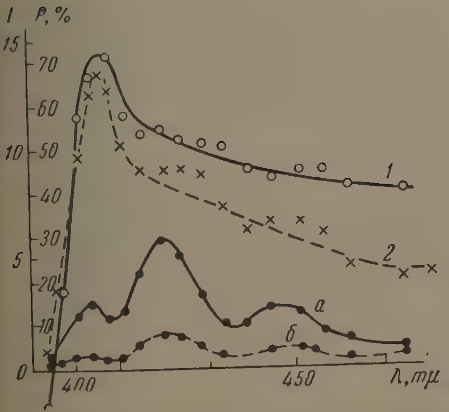


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (*а*, *б*) и спектральная зависимость поляризации (*1*, *2*) монокристаллов антрацена до (*а*, *1*) и после (*б*, *2*) β-облучения. Источник H^3 ($3{,}6 \cdot 10^{10}$ рад)

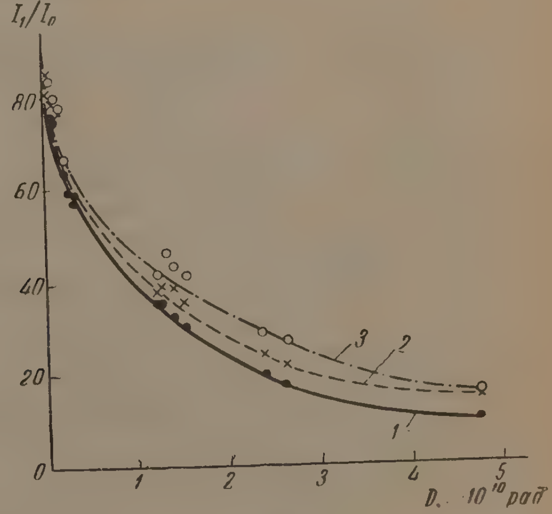


Рис. 4. Уменьшение интенсивности (деградация) люминесценции в максимумах спектра кристалла антрацена в зависимости от дозы β-облучения: *1* — 405 mμ; *2* — 420 mμ; *3* — 445 mμ

Но каков бы ни был механизм поражения люминесценции нафтацена, следствием его будет уменьшение восстановления люминесценции антрацена, которое и наблюдается на опыте (в том числе и уменьшение защитного действия).

Нужно отметить, что в процессе уменьшения интенсивности люминесценции антрацена при β-облучении структура спектра остается неизменной, спектр понижается как целое, почти не деформируясь (рис. 3). Тушение люминесценции в отдельных максимумах в зависимости от дозы облучения происходит почти одинаково (рис. 4). Эти кривые в пределах ошибок опыта согласуются с законом (1). Это свидетельствует о том, что сам механизм люминесценции кристалла существенных изменений при β-облучении не претерпевает.

Спектральная зависимость поляризации фотолюминесценции кристалла антрацена * после облучения также в основном сохраняет свой характер, в том числе сохраняются резкие изменения поляризации на коротковолновом краю спектра люминесценции, связанные, по-видимому, со свечением свободных экситонов [10]. Это также показывает, что при β-облучении не изменяется существенно механизм люминесценции кристаллов, механизм экситонной миграции энергии в решетке, а также существенно не нарушается и не искажается сама кристаллическая решетка кристалла. Впрочем, небольшое уменьшение поляризации в длинноволновой области, где она тесно связана со структурой кристалла и ориентацией молекул в решетке, показывает, что некоторые небольшие изменения решетки может быть и происходят.

Авторы приносят глубокую благодарность Г. Б. Радзиевскому за помощь в работе.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Birks J. B., Black F. A., Proc. Phys. Soc. A, **64**, 511 (1951).
2. Black F. A., Phil. Mag., **44**, 263 (1953).
3. Schulman J. H., Etzel H. W., Allard J. G., J. Appl. Phys., **28**, 792 (1957).
4. Rosenstock H. B., Schulman J. H., J. Chem. Phys., **30**, 116 (1959).
5. Галанин М. Д., Чижикова З. А., Оптика и спектроскопия, **1**, 175 (1956).
6. Bowen E. J., Mikiewicz E., Smith F. W., Proc. Phys. Soc. A, **62**, 26 (1949).
7. Кучеров И. Я., Файдыш А. Н., Изв. АН СССР, Сер. физ., **22**, 34 (1958).
8. Meyer L. W. A., Gearhart W. M., Industr. and Eng. Chem., **43**, 1585 (1951); Геллер Б. Э., Химия и технология хлоринового волокна, гл. 8. ГНТИлегпром, М., 1958.
9. Alexander P., Nature, **173**, 578, 1954; Александер П., Чарлсби А., Вопросы радиобиологии, стр. 84.— ИЛ, М., 1956; Александер П., Ядерное излучение и жизнь, стр. 207 и 221.— Атомиздат, 1959; Dunning H. N., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5320 (1957); Burton M. и др., Radiation Res., **8**, 203 (1958); Лакассань А. и др., Вопросы радиобиологии, стр. 107.— ИЛ, М., 1956; Бовей Ф., Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, стр. 70.— ИЛ, М., 1959.
10. Жевандров Н. Д., Грибков В. И., Варфоломеева В. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 57 (1959).

---

* Эти измерения производились с монокристаллами на спектрополяриметрической установке.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. М. РОЗМАН

О ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ТУШЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ СЦИНТИЛЛЯЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Хорошо известно, что удельная величина сцинтилляций, или выход радиолюминесценции органических веществ, при возбуждении медленными тяжелыми частицами во много раз меньше, чем при возбуждении быстрыми электронами. Особое значение имеют при этом следующие экспериментальные факты: 1) степень уменьшения выхода для тяжелых частиц слабо зависит от индивидуальных свойств сцинтилляторов; отношение среднего выхода для α-частиц энергии 5 MeV к выходу для быстрых электронов (или α, β-отношение $D_{\alpha\beta}$) для всех измерявшихся кристаллических, жидких и пластмассовых сцинтилляторов лежит в пределах $0{,}07 \div 0{,}15$ [1, 2]; 2) средняя длительность сцинтилляции τ не зависит или слабо зависит от рода возбуждающих частиц; по данным [1], τ_α α-сцинтилляций совпадает с τ_β β-сцинтилляций или составляет не менее $0{,}5\ \tau_\beta$, т. е.

$$\tau_\alpha/\tau_\beta \gg D_{\alpha\beta}.$$

Следовательно, скорость тушения при высокой плотности возбуждения, имеющей место в треке медленной частицы, должна во много раз превышать скорость испускания фотонов. При таком соотношении скоростей полного тушения не происходит либо потому, что процесс тушения быстро прекращается, либо часть возбужденных молекул совсем не попадает под его действие. Первой возможности соответствуют теории, связывающие тушение со взаимодействием возбужденных молекул. Интенсивность тушения пропорциональна второй или более высокой степени концентрации возбужденных молекул и быстро затухает. На этом пути пока не удалось получить согласия с экспериментом *.

Вторая возможность использована в теории Галанина [4], где тушение связывается с локальным повышением температуры в треке частицы, т. е. с так называемыми «температурными пиками». Предполагается, что при амплитуде температурной волны, превышающей некоторое ϑ, происходит полное тушение, а при меньших амплитудах тушения нет. В силу этого длительность сцинтилляции не должна зависеть от возбуждающего излучения: $\tau_\alpha = \tau_\beta$. Далее, по оценкам Галанина, весь трек α-частицы с энергией $E \lesssim 10$ MeV оказывается полностью потушенным. Поэтому вводится предположение, что наблюдаемая люминесценция вызывается только быстрыми вторичными электронами, что должно привести к независимости $D_{\alpha\beta}$ от вещества сцинтиллятора.

В связи с важностью этих выводов представляется целесообразной дальнейшая разработка теории температурного тушения и, главным образом, теоретическое и экспериментальное исследование ее основных предпосылок: 1) температурное тушение для различных агрегатных состояний, 2) скорость конверсии энергии электронного возбуждения в тепловую энергию, 3) структура и динамика трека заряженной частицы с учетом вторичных электронов. В предлагаемой работе обсуждаются некоторые из этих вопросов.

---

* Подробнее см. в работах [1, 3].

Зависимость выхода радиолюминесценции от температуры

Херфорт и Кальман [5] наблюдали резкое падение выхода радиолюминесценции (γ-возбуждение) при расплавлении органических кристаллов. По приводимым в статье кривым можно видеть, что выход падает не менее чем в 50 раз для нафталина и в 10—20 раз для дифенила и фенантрена. По данным Кулаковой и автора [6], при расплавлении дибензила и стильбена выход радиолюминесценции (α-возбуждение) уменьшается в 200 и 1000 раз соответственно (рис. 1). Важно отметить, что вплоть до точки плавления α, β-отношение остается постоянным *. Аналогичный результат получен Чижиковой для толана [7].

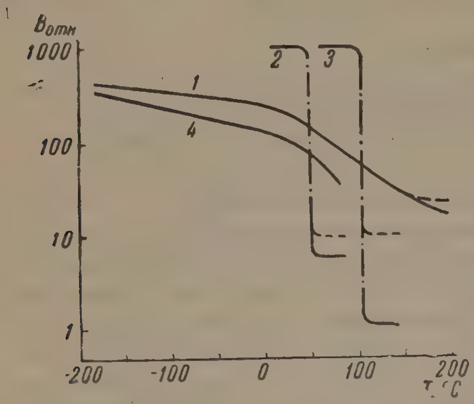


Рис. 1. Зависимость относительного выхода свечения от температуры сцинтиллятора. Кривые: сплошные — при возбуждении α-частицами, пунктирные — β-частицами; *1* — поливинил-толуол; *2*— дибензил; *3* — стильбен; *4* — полистирол

Своеобразной температурной зависимостью выхода обладают полистирол [8] и поливинилтолуол [6]: выход уменьшается без резких скачков и сравнительно в небольшое число раз (рис. 1). При этом $D_{\alpha\beta}$ остается постоянным во всем интервале температур.

На основании этих результатов в работе [6] сделан вывод о том, что зависимость выхода радиолюминесценции от энергии частиц не может определяться только температурным тушением в «пиках». Однако возможен и другой вывод [4, 7]: температурное тушение является определяющим, индивидуальные свойства сцинтилляторов исключаются из-за полного тушения основного трека частицы; этим же объясняется независимость $D_{\alpha\beta}$ от температуры.

О гипотезе полного тушения основного трека

Предложение о полном тушении основного трека следует рассмотреть с двух сторон: во-первых, достаточны ли амплитуда и длительность «температурного пика», чтобы вызывать полное тушение в радиусе действия частицы R_0, во-вторых, согласуется ли это предположение с экспериментальными данными о выходе люминесценции для медленных частиц.

При энергии α-частицы $E = 5$ MeV удельная потеря dE/dx в органических веществах (антрацен, полистирол) примерно равна 850 MeV г $^{-1}$см^2 Около 0,3 dE/dx составляет кинетическая энергия вторичных электронов выходящих за пределы радиуса действия $R_0 \approx 17$ Å, т. е. за пределы основного трека**. Остальные 70% — это главным образом энергия электронного возбуждения молекул. Чем быстрее она превращается в тепловую энергию, тем больше будет амплитуда «температурного пика». Меро «быстроты» при этом служит скорость отвода тепла. Если принять, чт избыток энергии электронного возбуждения над первым уровнем переходит в энергию колебаний атомов за $\sim 10^{-13}$ сек, то в рассматриваемо участке трека имеет место практически мгновенное выделение окол 300 MeV г$^{-1}$ см^2 тепловой энергии. Возможно, сюда надо добавит еще ~ 200 MeV за счет «неактивного поглощения» [12].

---

* При возбуждении β-частицами (Ce^{144} — Pr^{144}) интенсивность свечения расплавов определялась главным образом излучением Черенкова.

** Здесь и в дальнейшем dE/dx взяты согласно расчету [9], результаты которог (для полистирола) хорошо согласуются с экспериментом [10]. R_0 вычислено по известной формуле [11] для энергии связи электронов 6 eV.

Для дальнейших расчетов примем, что мощность мгновенного источника в треке α-частицы равна $Q = 0{,}5\ dE/dx$ при начальном превышении температуры:

$$\vartheta(r, 0) = \vartheta_0 \exp(-r^2/r_0^2), \quad \vartheta_0 = Q/\pi r_0^2 c, \tag{1}$$

где c — теплоемкость *. Параметр r_0 определяется из условия, что вся энергия Q выделяется в пределах цилиндра R_0: $r_0 = 0{,}5\ R_0$. Решение уравнения теплопроводности при осевой симметрии **:

$$\vartheta(r, t) = \frac{\vartheta_0 r_0^2}{4at + r_0^2} \exp\left(-\frac{r^2}{4at + r_0^2}\right). \tag{2}$$

Для $r \leqslant r_0$ температура монотонно спадает. Для $r > r_0$ — температура вначале возрастает, достигая максимального значения:

$$\vartheta_m(r) = \vartheta_0 r_0^2/er^2 \quad \text{при} \quad t_m = \frac{r^2 - r_0^2}{4a}. \tag{3}$$

На рис. 2 приведены $\vartheta(r, t)$ для нескольких значений r.

Перейдем теперь к оценке степени температурного тушения в основном треке, полагая, что оно второго рода, и пренебрегая миграцией энергии возбуждения [4]. Пусть η_0 и τ_0 — выход и длительность свечения при $\vartheta_0 = 0°\,\text{C}$ (температуре опыта) и $\eta(\vartheta)$ — выход в зависимости от амплитуды «пика». Тогда эффективный выход на расстоянии r от оси трека будет

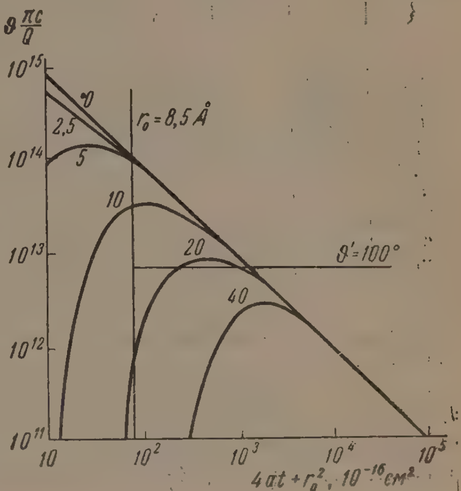


Рис. 2. Температурная волна в цилиндрическом «пике». Числа у кривых означают расстояние от оси в Å. Линиями $r_0 = 8{,}5$ Å и $\vartheta' = 100°$ выделена область «пика» с амплитудой $> \vartheta'$ при энергии α-частицы 5 MeV

$$\eta_{\text{эф}}(E, r) = \eta_0 \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{\eta_0}{\tau_0} \int_0^{x\tau_0} \frac{dt}{\eta(\vartheta)}\right\} dx. \tag{4}$$

Зависимость от E содержится в R_0 и ϑ_0. Усредняя (4) по начальному поперечному распределению возбужденных молекул $n_0(r)$ и вдоль всего трека, получаем средний выход для частицы начальной энергии E_0:

$$\overline{B} = \int_0^{E_0} \frac{dE}{E_0} \int_0^{R_0} 2\pi r n_0(r)\, \eta_{\text{эф}}(E, r)\, dr. \tag{5}$$

В наиболее простом случае $\eta = \eta_0$ при $\vartheta < \vartheta'$ и $\eta = \eta'$ при $\vartheta \geqslant \vartheta'$ (рис. 1) формула (4) дает:

$$\eta_{\text{эф}} = \eta' + (\eta_0 - \eta') \exp\left\{-\frac{\eta_0}{\eta' \tau_0} t_q(r)\right\}, \tag{4'}$$

---

* Мы не учитываем зависимости теплоемкости c, а также теплопроводности λ от температуры. Для c принята величина $1 \cdot 10^{13}$ MeV г$^{-1}$ град$^{-1}$, что соответствует органиче- ским веществам при температуре $\sim 100°$. Для коэффициента температуропроводности $a = \lambda/c$ принято его значение при комнатной температуре, т. е. $3 \cdot 10^{-3}$ см^2 сек$^{-1}$ для кристаллов и $9 \cdot 10^{-4}$ см^2 сек$^{-1}$ для полимеров.

** dE/dx остается практически неизменным на длине трека, во много раз превышающей интересующие нас радиальные расстояния.

Таблица 1

Некоторые характеристики трека α-частицы

E, MeV	dE/dx, MeV г$^{-1}$ см^2	R_0, Å	ϑ_0, °C по (1)	$\vartheta_m(R_0)$, °C по (3)	$R_m^{\star}$ для $\vartheta_m = 185°$, Å	$4at_q$, 10^{-12} см^2				
						$r = r_0$		$r = R_0$		$r = R_m$
						$\vartheta' = 10$	$\vartheta' = 100$	$\vartheta' = 10$	$\vartheta = 100$	$\vartheta' = 100$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,2	1820	3,4	$100\cdot10^3$	$100\cdot10^2$	24	2,9	0,29	2,9	0,29	0,23
0,4	2460	4,9	$65\cdot10^3$	$60\cdot10^2$	28	3,9	0,39	3,9	0,39	0,28
0,8	2480	6,9	$33\cdot10^3$	$31\cdot10^2$	28	3,9	0,39	3,9	0,39	0,32
1,6	1810	9,7	$12,2\cdot10^3$	$11,3\cdot10^2$	24	2,9	0,28	2,9	0,28	0,22
3,2	1140	14	$3,7\cdot10^3$	$3,4\cdot10^2$	19	1,8	0,17	1,8	0,16	0,14
6	720	19	$1,3\cdot10^3$	$1,2\cdot10^2$	—	1,15	0,10	1,12	0,05	—
12	450	27	390	36	—	0,67	0,04	0,62	—	—
20	320	35	166	15	—	0,44	—	—	—	—
5	850	17	2000	185	17	1,43	0,13	1,41	0,11	0,11

---

* R_m — максимальное расстояние от оси трека, где амплитуда «пика» может достигать 185°.

где $t_q(r)$ — длительность состояния с $\vartheta(r, t) \geqslant \vartheta'$. Вычисления показывают, что для $E_\alpha < 6$ MeV t_q для интересующих нас ϑ' практически не зависит от r (табл. 1), следовательно,

$$\overline{B} = \eta' + (\eta_0 - \eta') \int\limits_0^{E_0} \exp\left\{-\frac{\eta_0 t_q}{\eta' \tau_0}\right\} \frac{dE}{E_0}\,. \tag{5'}$$

Тушение в основном треке можно считать полным, если $\overline{B}/\eta_0 \leqslant D_{\alpha\beta}$, т. е. $\overline{B}/\eta_0 \leqslant 0{,}01$. Из табл. 2 видно, что полное тушение может осуществляться для стильбена при комнатной температуре и выше ($\vartheta' < 100$). Для дибензила при комнатной температуре ($\vartheta' = 40$) тушение составляет всего лишь 20%. Еще меньше будет тушение основного трека α-частицы в полистироле или поливинилтолуоле (см. рис. 1).

Однако напрашивается следующее возражение. Согласно (2), основное количество возбужденных молекул находится при температуре, значительно превышающей ϑ' (табл. 1); поэтому нельзя считать обоснованным приравнивание η' выходу расплава вблизи точки плавления. Более того, возможно, что в условиях деформации или ударной волны, сопровождающей «температурный пик», имеет место дополнительное уменьшение выхода люминесценции, достаточное для полного тушения основного трека.

Таблица 2

Средний выход люминесценции $\overline{B}/\eta_0$ основного трека α-частицы $E_0 = 5$ MeV (вычислено по формуле (5′))

«Тушащая» амплитуда температурного пика ϑ', °C	Стильбен★ $\eta_0/\eta' = 1000$; $\tau_0 = 3\cdot10^{-9}$ сек.	Дибензол★ $\eta_0/\eta' = 200$; $\tau_0 = 44\cdot10^{-9}$ сек
10	0,00	0,46
40	0,00	0,80
100	0,01	0,92
200	0,07	0,97

★ η_0/η' по рис. 1; τ_0 из работы [13].

Обратимся ко второй стороне вопроса: если основной трек α-частицы $E_0 = 5$ MeV полностью потушен, то какой выход следует ожидать для α-частиц малых энергий? Рассмотрим, например, α-частицу $E = 0{,}2$ MeV. Из табл. 1 видно, что для $r \leqslant R_m = 24$ Å имеют место более напряженные температурные условия, чем для $E = 5$ MeV. Максимальная энергия вторичных электронов при $E = 0{,}2$ MeV равна $T_m = 108$ eV. При такой энергии поперечное смещение электронов не превышает 10 Å*. Следовательно, выход люминесценции должен быть пренебрежимо мал. Опыт дает выход $\approx 0{,}06$ от выхода для быстрых электронов [14]. Аналогичное рассмотрение можно провести для $E = 0{,}4$ MeV: $R_m = 28$ Å, $T_m = 217$ eV, среднее смещение вторичных электронов не превышает 20 Å, а выход равен $\sim 0{,}03$.

Таким образом, гипотезу о полном тушении основного трека пока не удается согласовать с экспериментальными данными. Отказаться от этой гипотезы также не представляется возможным (см. выше). Противоречие может быть снято, если температурное тушение (или, в более общем виде, тушение за счет «температурных пиков») не играет определяющей роли в процессе сцинтилляций. А это в свою очередь возможно, если амплитуда «пика» не слишком велика. Если принять, что преобразование энергии возбуждения высших электронных уровней в тепловую энергию происходит не мгновенно (10^{-13} сек), а за время $\sim 10^{-11}$ сек, то амплитуда «пика» упадет в 10 и более раз (табл. 3). Такое предположение качественно согласуется с результатами работы Биркса и Камерона [15], в которой они обнаружили зависимость эффективности переноса энергии от уровня возбуждения.

Таблица 3

Максимальное повышение температуры ϑ_0 (в °C) по оси трека α-частицы при источнике тепла вида

$$q = \frac{\omega}{2\pi r_0^2}\frac{dE}{dx}\exp\left(-\omega t - \frac{r^2}{r_0^2}\right)^*$$

E, MeV	$1/\omega \leqslant 10^{-13}$	$1/\omega = 10^{-12}$ сек	$1/\omega = 10^{-11}$ сек
5	2000	700	200
1,6	12200	2400	600

* В допущении $a = 3\cdot10^{-3}$ см^2 сек$^{-}$

Цитированная литература

1. Kallmann H., Brucker G. J., Phys. Rev., 108, 1122 (1957).
2. Галанин М. Д., Чижикова З. А., Оптика и спектроскопия, 4, 196 (1958).
3. Розман И. М., Оптика и спектроскопия, 8, № 4 (1960).
4. Галанин М. Д., Оптика и спектроскопия, 4, 758 (1958).
5. Herforth L., Kallmann H., Ann. phys., 4, 231 (1949).
6. Кулакова А. Ф., Розман И. М., Оптика и спектроскопия, 8, 140 (1960).
7. Чижикова З. А., Диссертация.— Физ. ин-т АН СССР, М., 1959.
8. Розман И. М., Оптика и спектроскопия, 2, 480 (1957).
9. Розман И. М., Диссертация.— Сухуми, 1957.
10. Lorents D. C., Zimmerman E. J., Phys. Rev., 113, 1199 (1959).
11. Williams E. J., Proc. Roy. Soc., A., 139, 163 (1933).
12. Галанин М. Д., Гришин А. П., Ж. эксперим. и теор. физ., 30, 33 (1956).
13. Swank R. K., Buck W. L., Rev. Scient. Instrum., 26, 15 (1956).
14. Zimmerman E. J., Phys. Rev., 99, 1199 (1955).
15. Birks J. B., Cameron A. J. W., Proc. Phys. Soc., 72, 53 (1958).

---

* Способ расчета и подробные результаты автор предполагает изложить в отдельной работе.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. Г. ПИКУЛИК

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

Совместное изучение спектров флуоресценции и поглощения растворов сложных молекул при низких температурах, как показывает рассмотрение опубликованных работ [1—3], фактически не проводится. Экспериментальные данные такого характера встречаются лишь эпизодически. Например, в работах [4, 5] измерения спектров флуоресценции и поглощения растворов некоторых соединений проведены примерно до температуры — 100°, т. е. в том интервале температур, в котором среда не изменяет агрегатного состояния. В работе [6] спектры люминесценции и поглощения при температуре жидкого водорода получены лишь для одного соединения.

Отсутствие достаточного количества экспериментальных данных не дает возможности проверки ряда выводов, которые следуют из теории контура спектральных полос сложных молекул, развиваемой Степановым и Казаченко [1, 7]. Согласно этой теории, спектры флуоресценции и поглощения при понижении температуры должны смещаться в противоположные стороны от частоты чисто электронного перехода (максимум поглощения — в сторону бо́льших частот, максимум испускания — в сторону меньших частот). Такое смещение спектров обязано перераспределению молекул по колебательным уровням вследствие изменения температуры. Вероятности электронно-колебательных переходов при этом считаются неизменными. В случае изменения вероятностей переходов полосы флуоресценции и поглощения могут смещаться к частоте электронного перехода (максимум поглощения — в сторону меньших частот, максимум испускания — в сторону бо́льших частот). На модели сложной молекулы, по которой рассчитывается контур полосы, это связано с уменьшением ее основных параметров — квазиупругой постоянной потенциальных кривых — k и разности равновесных радиусов основного и возбужденного электронных состояний — Δr.

Для выяснения причин смещения спектров растворов при понижении температуры были изучены спектры поглощения и испускания ряда фталимидов, а также некоторых типичных красителей при температуре жидкого азота.

Методика измерений спектров при низких температурах описана в работе [8]. В качестве растворителей применялись среды, сохраняющие свою прозрачность при замораживании, а также некоторые растворители, растрескивающиеся в таких условиях. Из жидких сред, которые замерзают, не растрескиваясь *, были использованы этиловый, пропиловый и изобутиловый спирты. В качестве сред, которые при замораживании переходят в стеклообразное состояние, но при этом сильно растрескиваются, были использованы глицерин, гликоль, бензиловый спирт и циклогексанол. Смещение спектров флуоресценции фталимидов при понижении температуры для этих растворителей наблюдалось раньше [9]. Кроме

---

* Часто этому способствовала небольшая добавка петролейного эфира, заметно не влияющего на спектры.

того, изготавливались твердые растворы, в основе которых были желатин, сахар и крахмал. Удобными для эксперимента оказались органическое стекло и пленка на основе нитроцеллюлозы, окрашенные исследуемыми веществами.

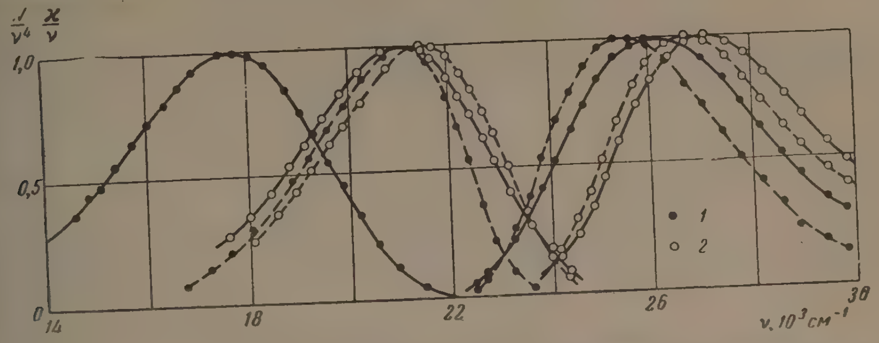


Рис. 1. Спектры флуоресценции и поглощения 4-амино-N-метилфталимида в этиловом спирте (*1*) и органическом стекле (*2*) при +20° (сплошные линии) и —196° (пунктир)

Результаты измерения спектров флуоресценции и поглощения семи фталимидов * (4-аминофталимид, 4-амино-*N*-метилфталимид, 4-диметиламино-*N*-метилфталимид, 3-аминофталимид, 3-амино-*N*-метилфталимид, 3-монометиламинофталимид, 3-монометиламино-*N*-метилфталимид) в вышеперечисленных средах ** показали одинаковый характер смещения спектров при изменении температуры. При понижении температуры среды происходит смещение максимумов полос поглощения и флуоресценции к частоте электронного перехода, причем этот эффект не зависит от особенностей среды. Для твердых растворов сдвиг максимумов обеих полос примерно одинаков и составляет в среднем 200 см$^{-1}$. Для сред, изменяющих свое агрегатное состояние в процессе охлаждения, смещение полосы флуоресценции намного больше сдвига полосы поглощения. Для примера на рис. 1 представлены спектры 4-амино-*N*-метилфталимида, иллюстрирующие этот факт.

Указанное смещение максимумов спектральных полос к частоте электронного перехода свойственно и другим классам веществ. Оно наблюдалось нами в спиртовых растворах красителей: акридинового желтого, аурамина, хризоидина, корифосфина, флуоресцеина, аминохлормалеинимида (для нефлуоресцирующих соединений имеется в виду смещение длинноволновой полосы поглощения в область меньших частот). Для отдельных акридинов оно отмечено в работе [4], для некоторых простейших полициклических углеводородов—в [6], для хлорофилла — в [10], для красителей, сорбированных на целлофане, в [11].

Таким образом, у рассмотренных соединений при уменьшении температуры среды происходит смещение полос флуоресценции и поглощения к частоте электронного перехода. Такое смещение спектров противоположно тому, которое предсказывается теорией, если учитывается только изменение населенности уровней молекулы. В то же время согласно теории наблюдаемый эффект можно объяснить изменением вероятностей электронно-колебательных переходов. Следовательно, ожидаемое смещение спектров в сторону, противоположную частоте чисто электронного перехода, вызываемое перераспределением молекул по колебательным уровням, подавляется обратным сдвигом полос вследствие изменения вероятностей переходов. При поглощении увеличивается относительное число переходов на более низкие колебательные уровни верхнего электронного состояния — максимум полосы поглощения перемещается в сторону меньших частот. Соответственно и при испускании число переходов на более низкие колебательные уровни основного электронного состояния увеличивается: максимум полосы испускания смещается в сторону бóльших частот. Решающую роль в этом эффекте следует приписать растворителю, который при понижении температуры оказывает более сильное воздействие на флуоресцирующую молекулу [9, 12].

---

* Часть результатов приведена в работе [8].

** Спектры каждого вещества измерялись в основном в какой-либо определенной части среды. Анализ полученных результатов дает основание утверждать, что для всех исследуемых веществ во всех перечисленных средах общая закономерность температурного смещения спектральных полос одна и та же.

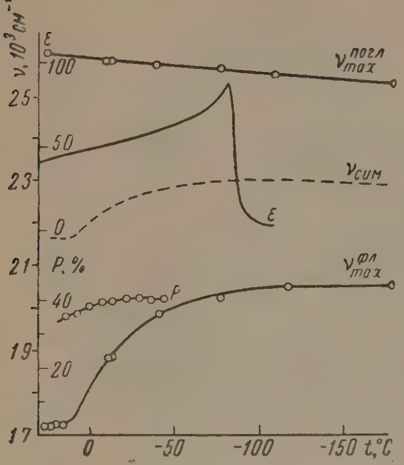


Рис. 2. Зависимость частоты максимума спектра поглощения и флуоресценции, частоты симметрии, поляризации флуоресценции у 4-амино-N-метилфталимида в глицерине и диэлектрической постоянной глицерина от температуры

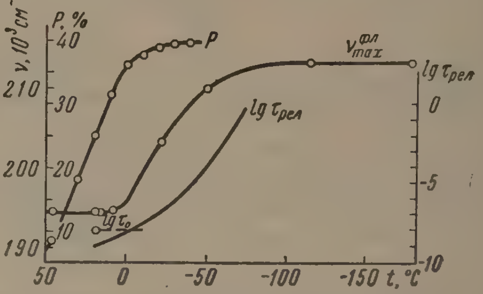


Рис. 3. Зависимость частоты максимума спектра флуоресценции 3-аминофталимида в глицерине, времени релаксации глицерина и поляризации люминесценции от температуры; τ_0— длительность возбужденного состояния 3-аминофталимида в глицерине при 20°

На модели сложной молекулы указанное изменение вероятностей переходов связано с уменьшением квазиупругой постоянной потенциальных кривых k или уменьшением разности равновесных радиусов основного и возбужденного состояний Δr. В работе [8] высказано предположение, что для исследованных случаев более вероятно изменение Δr. Это, возможно, свидетельствует о том, что при понижении температуры среды флуоресцирующая молекула попадает в более «жесткие» условия, и относительное увеличение конфигурации молекулы при ее возбуждении уменьшается.

Как уже отмечалось, для исследованных фталимидов в случае замораживания жидких растворов наблюдается значительное смещение спектров флуоресценции (рис. 1). Кинетика этого процесса * представлена на рис. 2 и 3. Для получения дополнительных сведений о состоянии флуоресцирующей молекулы была измерена степень поляризации флуоресценции в тех же температурных условиях. Предельная поляризация фталимидов известна [13]; поэтому по степени поляризации флуоресценции можно судить об относительной свободе вращения молекулы в растворе. Как видно из сравнения поляризационной кривой и кривой смещения спектра флуоресценции (рис. 2 и 3), в том температурном интервале, где происходит основной сдвиг спектра флуоресценции, изменение степени поляризации невелико ** и величина поляризации достигает предельного значения [13]. Этот факт свидетельствует о том, что за время жизни возбужденного состояния поворот молекулы относительно невелик, т. е. молекула практически фиксирована. Поэтому, очевидно, те изменения среды, которые приводят к значительному смещению спектра, начинаются после «закрепления» флуоресцирующей молекулы в среде.

---

* В этой части работы принимал участие студент Ф. Дрейцер.

** У 4-амино-N-метилфталимида, так же как и у 3-аминофталимида, значительное изменение поляризации флуоресценции в глицерине при повышении температуры происходит практически при неизменном положении спектра флуоресценции.

В работе [14] смещение спектров люминесценции и поглощения фталимидов, наблюдаемое в различных средах, связывается с изменением статической диэлектрической проницаемости ε и показателя преломления растворителя n. Из такого рассмотрения следует, что увеличение ε и n среды для исследуемых нами фталимидов должно приводить к сдвигу частоты симметрии $\nu_{\text{сим}} = \frac{1}{2}\,(\nu_{\max}^{\text{погл}} + \nu_{\max}^{\text{фл}})$ в область меньших частот. Описанные экспериментальные результаты по смещению спектров флуоресценции и поглощения (рис. 2) противоречат этому положению. При увеличении диэлектрической проницаемости * наблюдается сдвиг $\nu_{\text{сим}}$ в область бóльших частот.

Значительное смещение спектра флуоресценции в сравнении со сдвигом спектра поглощения в аналогичных условиях, вероятно, связано с ориентационной поляризацией растворителя вокруг молекулы растворенного вещества [16]. Если за время жизни возбужденного состояния вследствие изменения дипольного момента флуоресцирующей молекулы вокруг нее произойдет изменение ориентационной поляризации молекул растворителя, то возможно понижение электронного уровня. При замораживании среды устраняется возможность изменения ориентационной поляризации за время жизни возбужденного состояния и поэтому ликвидируется усиленное влияние растворителя на положение возбужденного уровня. В пользу этого говорит результат сравнения длительности возбужденного состояния 3-аминофталимида в глицерине ($\tau_0 = 13{,}6 \cdot 10^{-9}$ сек) с температурной зависимостью времени релаксации глицерина [15] (рис. 3). Как видно, смещение спектра флуоресценции начинается примерно с момента совпадения этих времен. К такому же результату приводит и сравнение указанных времен для 4-амино-N-метилфталимида. У 4-амино-N-метилфталимида время жизни возбужденного состояния ($\tau_0 = 4{,}3 \cdot 10^{-9}$ сек) меньше, чем у 3-аминофталимида; следовательно, смещение спектра люминесценции должно начинаться при более высоких температурах, что и наблюдается.

Во всех рассмотренных случаях смещение полосы флуоресценции при понижении температуры происходило в сторону больших частот. В работе [12] обнаружено смещение полосы флуоресценции фталимидов при замораживании растворов в сторону меньших частот. Такой эффект наблюдался в растворителях, которые при охлаждении превращаются в непрозрачную снегообразную массу. Можно предположить, что для этих сред происходит кристаллизация самого вещества, и поэтому спектры флуоресценции, естественно, смещаются в сторону спектров соответствующих кристаллов. Имеется ряд фактов и соображений, которые не подтверждают эти предположения [12]. Изучение спектров поглощения в этих случаях крайне затруднительно, однако оно может дать дополнительные сведения для выяснения влияния температуры и среды на флуоресцирующую молекулу.

В заключение выражаю благодарность А. Н. Севченко, Б. И. Степанову и В. В. Зелинскому за ценные замечания.

Институт физики
Академии наук БССР

---

* Температурная зависимость ε взята из работы [15].

Цитированная литература

1. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.— Изд. АН БССР, 1956.
2. Материалы VI Совещания по люминесценции. Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, № 11 (1958); **23**, № 1 (1959).
3. Материалы XI Всесоюзного совещания по спектроскопии. Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, № 6, № 9, № 11 (1958).
4. Левшин В. Л., Тарасова Т. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **15**, 573 (1951).
5. Клочков В. П., Ж. физ. химии, **29**, 1432 (1955).
6. Шпак М. Т., Укр. физ. ж., **2**, 347 (1957).
7. Казаченко Л. П., Степанов Б. И., Оптика и спектроскопия, **2**, 339 (1957).
8. Пикулик Л. Г., Соломахо М. А., Инж.-физ. ж., № 6 (1960).
9. Пикулик Л. Г., Соломахо М. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1391 (1958).
10. Кравцов Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 78 (1959).
11. Ермоленко И. Н , Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз.,— Изд. АН БССР, Минск, 1959.
12. Зелинский В. В., Колобков В. П., Оптика и спектроскопия, **5**, 423 (1958).
13. Саржевский А. М., Севченко А. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1412 (1958).
14. Бахшиев Н. Г., Оптика и спектроскопия, **7**, 52 (1959).
15. Кобеко П. П., Кувшинский Е. В., Шишкин Н. И., Ж. техн. физ., **8**, 715 (1938).
16. Lippert E., Z. Electrochemie, **61**, 962 (1957).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Л. Г. ПИКУЛИКА

Г. М. Кисляк.— Смещение спектров поглощения при понижении температуры также наблюдалось нами для некоторых органических красителей в различных растворителях. Объектами исследования были трипафлавин, флуоресцеин, риванол-акридиновый желтый в различных спиртах (метиловый, этиловый, *н*-бутиловый, изоамиловый) и кислотах (муравьиная, уксусная, серная). Опыты проводились при комнатной температуре и температуре жидкого кислорода. Коротковолновая часть спектра поглощения при температуре жидкого кислорода сдвигалась в длинноволновую область в среднем на 8÷12 mμ по сравнению со спектром поглощения при комнатной температуре. Однако необходимо отметить, что длинноволновая часть спектра поглощения не изменялась, и антистоксова область спектра оставалась без изменений.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Т. М. ВЕМБЕР и А. С. ЧЕРКАСОВ

О ВЛИЯНИИ НЕКОТОРЫХ ТУШИТЕЛЕЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НА КВАНТОВЫЕ ВЫХОДЫ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 9-МЕТИЛАНТРАЦЕНА И 9-МЕТИЛ-10-МЕТОКСИМЕТИЛАНТРАЦЕНА

Ранее [1, 2] было показано, что фотохимические превращения производных антрацена могут быть описаны следующей кинетической схемой:

	Константы скоростей
$A + h\nu \rightarrow A^* \rightarrow {}^1A$	
${}^1A \rightarrow {}^3A$	t
${}^1A \rightarrow A + h\nu_f$	f
${}^1A + A \rightarrow A_2$	d
${}^1A + A \rightarrow {}^3A + A$	p
${}^1A + O_2 \rightarrow {}^3A + O_2$	q
${}^3A + S \rightarrow A + S$	k_1
${}^3A + O_2 \rightarrow AOO$	k_2
$AOO \rightarrow A + O_2$	k_3
$AOO + A \rightarrow AO_2 + A$	k_4

Здесь A, ${}^1A$, ${}^3A$ — соответственно молекулы антрацена в невозбужденном, синглетном возбужденном и триплетном возбужденном состоянии; O_2 — молекула кислорода; S — молекула растворителя; AOO — промежуточный фотооксид; A_2 — фотодимер; AO_2 — фотооксид.

Представляло интерес выяснить, согласуется ли данная кинетическая схема и с теми случаями, когда фотохимические превращения происходят в присутствии веществ, известных как тушители флуоресценции, и попытаться получить сведения о механизме воздействия этих веществ на фотохимические процессы.

С этой целью нами было исследовано влияние *п*-толуидина, йодистого калия и гидрохинона на квантовые выходы флуоресценции и квантовые выходы фотохимических превращений 9-метил-10-метоксиметилантрацена, образующего только фотооксид, и 9-метилантрацена, образующего в обескислороженных растворах только фотодимер *.

Исследуемые тушители не поглощают в области длинноволнового поглощения производных антрацена (в том числе и возбуждающий свет 365 mμ), и их присутствие не влияет ни на спектры поглощения, ни на спектры флуоресценции исследовавшихся веществ. Йодистый калий при облучении частично разлагается с выделением йода, но поглощаемая этим йодом доля падающего света в самых неблагоприятных случаях составляла не более 5%, что лежит в пределах ошибки опытов. Наличие поглощения йода учитывалось при вычислении процента прореагировавшего вещества.

На рис 1, *а* представлены зависимости квантовых выходов флуоресценции исследуемых веществ от концентрации йодистого калия и гидрохинона. Для них, как и в случае *п*-толуидина [4], хорошо соблюдается линейная зависимость обратной величины квантового выхода от концентрации тушителя (в соответствии с формулой Штерна — Фольмера).

---

* Методика исследований была аналогична применявшейся в [3].

Относительные константы тушения флуоресценции исследуемыми тушителями вычислялись из данных о тушении при малых концентрациях веществ на воздухе и в бескислородной среде. Для вычисления абсолютных констант скоростей тушения флуоресценции тушителями (m) из относительных $\left(\frac{m}{f+t}\right)$ мы воспользовались известным значением суммы констант $(f+t)$ [2], величина которой для 9-метилантрацена равна $14{,}4 \cdot 10^7$ сек$^{-1}$, а для 9-метил-10-метоксиметилантрацена — $7{,}4 \cdot 10^7$ сек$^{-1}$. Абсолютные константы тушения имеют значения $(2 \div 5) \cdot 10^9 \frac{\text{л}}{\text{моль сек}}$.

Исходя из схемы, следовало ожидать, что квантовый выход димеризации в присутствии тушителя должен уменьшаться и что это уменьшение должно быть пропорционально уменьшению квантового выхода флуоресценции. Как видно из рис. 1, *б*, это подтвердилось на опыте. Здесь изображены зависимости квантовых выходов димеризации от концентрации тушителя, вычисленные в предположении, что они уменьшаются пропорционально уменьшению выходов флуоресценции. Точки показывают экспериментальные значения квантовых выходов. Совпадение вполне удовлетворительное.

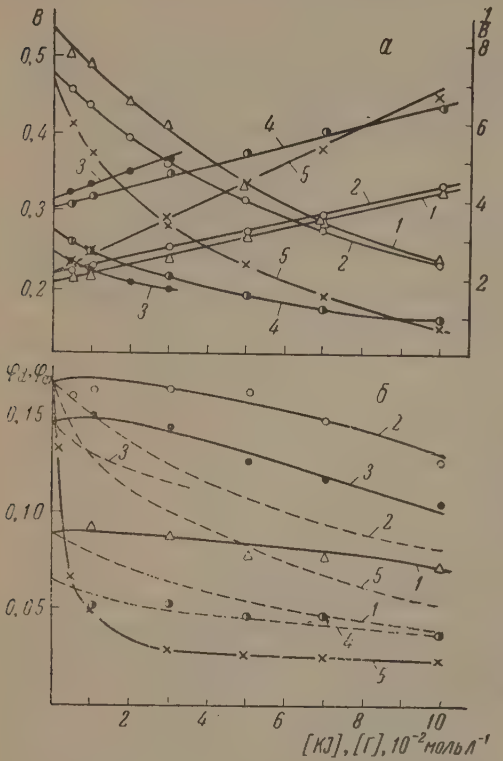


Рис. 1. Зависимости квантовых выходов флуоресценции B (*а*), фотодимеризации φ_d и фотоокисления $\varphi_ф$ (*б*) 9-метилантрацена (М) и 9-метил-10-метоксиметилантрацена (ММ) от концентрации йодистого калия [KJ] (*1—4*) и гидрохинона [Г] (*5*): *1* — $[ММ] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$, $[O_2] = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$; *2* — $[ММ] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$, $[O_2] = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$; *3* — $[ММ] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$, $[O_2] = 6{,}4 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$; *4* — $[М] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$, $[O_2] = 0$; *5* — $[ММ] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$, $[O_2] = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$

Квантовые выходы фотоокисления в присутствии *п*-толуидина также уменьшаются [4], но их величина оказывается гораздо меньше, чем следует из пропорциональности уменьшению выходов флуоресценции. Таким образом, влияние тушителя на фотоокисление является более сложным, чем на фотодимеризацию, и для объяснения экспериментальных результатов необходимо допущение, что, кроме дезактивации синглет-возбужденных молекул, имеют место и другие процессы, также приводящие к уменьшению квантовых выходов образования фотооксидов. Мы предположили возможность протекания следующих процессов с участием тушителя:

	Константы скоростей
1. $^1A + T \rightarrow A + T$	m'
2. $^1A + T \rightarrow {}^3A + T$	m
а. $^3A + T \rightarrow A + T$	m_1
б. $AOO + T \rightarrow A + TOO$	m_2

(Т — молекула тушителя).

Добавляя в вышеприведенную схему эти процессы в различных комбинациях, получаем ряд новых схем и соответствующих им уравнений для квантовых выходов флуоресценции B и фотоокисления $\varphi_ф$. Для того чтобы сделать выбор между этими схемами, мы воспользовались следующим экспериментальным фактом: величина отношения квантового выхода флуоресценции 9-метил-10-метоксиметилантрацена к квантовому выходу фотоокисления $B/\varphi_ф$ в присутствии *п*-толуидина (при постоянных концентрациях метилметоксиметилантрацена и кислорода) линейно зависит от концентрации *п*-толуидина (рис. 2). Эта линейная зависимость вытекает только из выражений, соответствующих схемам рис. 1, т. е. тем случаям, когда синглет-возбужденные молекулы тушатся без перевода в триплетное состояние, и имеется взаимодействие тушителя с триплетными молекулами или с промежуточным фотооксидом. Сопоставляя экспериментальные данные с величинами, вычисленными из соответствующих этим схемам выражений, мы нашли, что механизм 1, *б* лучше всего воспроизводит экспериментальные зависимости [4].

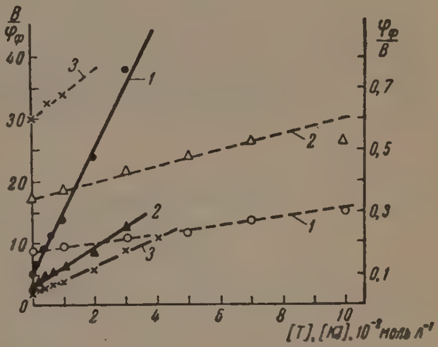


Рис. 2. Зависимости отношения квантового выхода флуоресценции B к квантовому выходу фотоокисления $\varphi_ф$ 9-метил-10-метоксиметилантрацена (ММ) от концентрации *п*-толуидина (T) (сплошные линии) и отношения квантового выхода фотоокисления к квантовому выходу флуоресценции 9-метил-10-метоксиметилантрацена от концентрации йодистого калия [KJ] (пунктир): *1* — [ММ] $= 3 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$, $[O_2] = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$; *2* — [ММ] $= 6 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$, $[O_2] = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$; *3*—[ММ] $= 3 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$, $[O_2] = 6{,}4 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$

Таким образом, исследование влияния *п*-толуидина на фотоокисление метилметоксиметилантрацена приводит к следующим выводам.

1. *п*-Толуидин тушит синглет-возбужденные молекулы без перевода в триплетное состояние.

2. *п*-Толуидин взаимодействует с промежуточным фотооксидом, выделяя исходное вещество.

3. *п*-Толуидин не дезактивирует триплетные молекулы.

Исследование влияния йодистого калия на флуоресценцию и фотохимическое превращение метилметоксиметилантрацена (рис. 1) показало, что в этом случае флоуресценция подавляется гораздо сильнее, чем фотоокисление, хотя небольшое уменьшение квантового выхода фотоокисления и наблюдается по мере роста концентрации йодистого калия. На рис. 1, *б* представлены зависимости квантовых выходов фотоокисления метилметоксиметилантрацена от концентрации йодистого калия, вычисленные в предположении об их пропорциональности уменьшению выходов флуоресценции, и зависимости, полученные экспериментально. Было найдено также, что отношение экспериментально полученных квантовых выходов фотоокисления к квантовым выходам флуоресценции $\varphi_ф/B$ при постоянных концентрациях вещества и кислорода линейно зависит от концентрации йодистого калия (рис. 2).

Предположив возможность протекания с йодистым калием тех же процессов, что и с *п*-толуидином, и рассмотрев вытекающие из полученных схем выражения, мы нашли, что условию линейной зависимости $\varphi_ф/B$ от [KJ] удовлетворяют выражения для квантовых выходов фотоокисления и флуоресценции, вытекающие из схемы, в которую внесен только процесс 2, т. е. процесс перевода синглет-возбужденных молекул в триплет-возбужденные:

$$B=\frac{\dfrac{f}{f+t}}{1+\dfrac{p+d}{f+t}\,[\mathrm{A}]+\dfrac{q}{f+t}\,[\mathrm{O_2}]+\dfrac{m}{f+t}\,[\mathrm{T}]}\,;$$

$$\varphi_{\text{ф}}=\frac{\dfrac{t}{f+t}+\dfrac{p+d}{f+t}\,[\mathrm{A}]+\dfrac{q}{f+t}\,[\mathrm{O_2}]+\dfrac{m}{f+t}\,[\mathrm{T}]}{1+\dfrac{p+d}{f+t}\,[\mathrm{A}]+\dfrac{q}{f+t}\,[\mathrm{O_2}]+\dfrac{m}{f+t}\,[\mathrm{T}]}\cdot\frac{\dfrac{k_2}{k_1}\,[\mathrm{O_2}]}{1+\dfrac{k_2}{k_1}\,[\mathrm{O_2}]}\cdot\frac{\dfrac{k_4}{k_3}\,[\mathrm{A}]}{1+\dfrac{k_4}{k_3}\,[\mathrm{A}]}.$$

Вторым вариантом схемы, дающим ту же линейную зависимость, является схема, включающая процессы 1 и 2, т. е. тот случай, когда переход синглет-возбужденных молекул в триплет-возбужденные под действием йодистого калия происходит с вероятностью, меньшей единицы (обозначим его через K 2). На рис. 3 приведены зависимости, вычисленные при учете наличия различных процессов для различных концентраций метилметоксиметилантрацена, кислорода и йодистого калия. Точками обо-

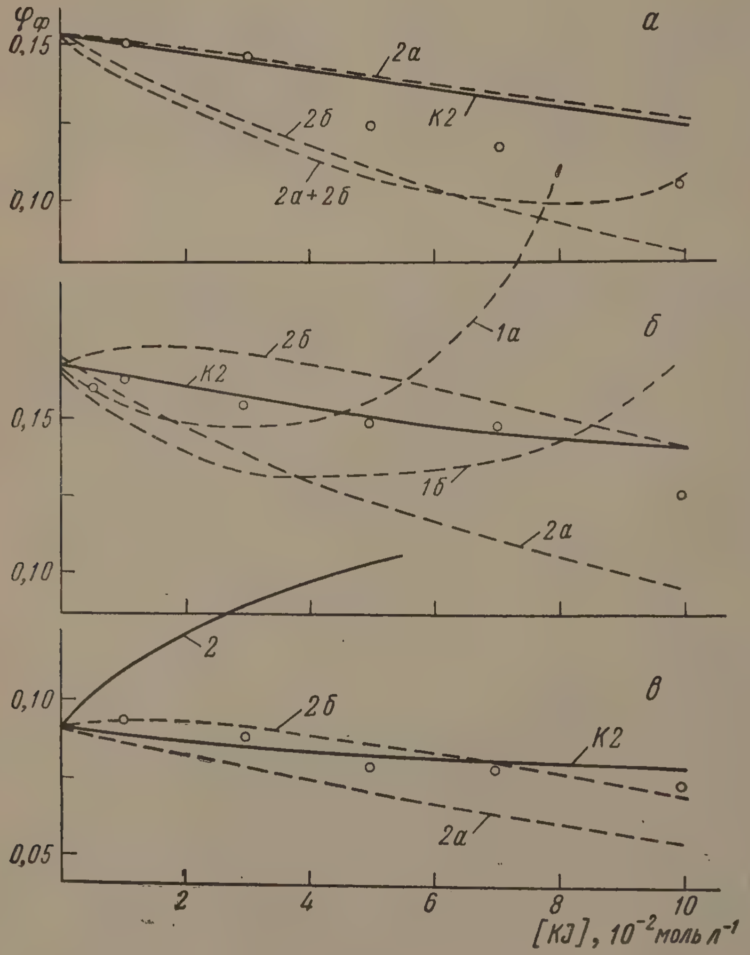


Рис. 3. Экспериментальные и теоретические зависимости квантовых выходов фотоокисления 9-метил-10-метоксиметилантрацена (ММ) от концентрации йодистого калия [KJ]: *а* — [ММ] = $3\cdot10^{-3}$ моль $л^{-1}$, $[\mathrm{O_2}] = 6{,}4\cdot10^{-3}$ моль $л^{-1}$; *б* — [ММ] = $6\cdot10^{-3}$ моль $л^{-1}$, $[\mathrm{O_2}] = 1{,}3\cdot10^{-3}$ моль $л^{-1}$; *в* — [ММ] = $3\cdot10^{-3}$ моль $л^{-1}$, $[\mathrm{O_2}] = 1{,}3\cdot10^{-3}$ моль $л^{-1}$

значены экспериментальные значения квантовых выходов; сплошными линиями — зависимости, вычисленные из выражений, удовлетворяющих линейной зависимости $\varphi_ф/B$ от [KJ]; пунктирными линиями — зависимости, соответствующие некоторым из остальных выражений. Видно, что механизм 2 совершенно не соответствует экспериментальным данным, т. е. должны существовать процессы, влияющие на уменьшение квантовых выходов фотоокисления. Лучше всего, хотя и недостаточно точно, соответствует экспериментальным данным процесс $K2$. Но немногим хуже соответствуют им и механизмы 2,*а* и 2,*б* — процессы, где происходит тушение синглет-возбужденных молекул с переводом в триплетное состояние, а также дезактивация йодистым калием триплетных молекул или восстановления им промежуточного фотооксида с выделением исходного вещества. Поэтому мы делаем следующие выводы.

1. Тушение флуоресценции исследованных производных антрацена в жидких растворах йодистым калием обусловлено переводом молекул из синглетного возбужденного состояния в триплетное.

2. Вопрос о том, что является причиной уменьшения выхода фотооксида: наличие процесса тушения с переводом синглет-возбужденных молекул в основное состояние, тушение йодистым калием триплетных молекул, восстановление промежуточного фотооксида или одновременное присутствие всех этих процессов,— пока, на основании имеющихся данных, решить трудно.

Следует отметить также, что перевод синглет-возбужденных молекул в триплетные В. В. Зелинский с сотрудниками наблюдали в твердых растворах некоторых ароматических соединений по увеличению отношения квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции в присутствии йодистого калия [5].

Исследование квантовых выходов флуоресценции и фотоокисления метилметоксиметилантрацена в присутствии различных концентраций гидрохинона показало, что здесь, как и в случае с *п*-толуидином, квантовые выходы фотоокисления оказываются меньше, чем было бы, если бы тушение происходило только на синглетном возбужденном уровне (рис. 1). Но в этом случае оказалось, что сам гидрохинон фотохимически реагирует с метилметоксиметилантраценом.

Таким образом, проведенное исследование показало весьма различный характер механизма взаимодействия ряда тушителей с возбужденными молекулами производных антрацена, причем все эти случаи в определенной мере оказалось возможным объяснить в рамках предложенной схемы. Конечно, в каждом из рассматриваемых случаев возможно параллельное протекание и других процессов, но, по-видимому, их роль оказывается незначительной.

Цитированная литература

1. Bowen E. J., Tanner D. W., Trans. Faraday Soc., 51, 475 (1955).
2. Черкасов А. С., Вембер Т. М., Оптика и спектроскопия, 6, 503 (1959).
3. Черкасов А. С., Вембер Т. М., Оптика и спектроскопия, 4, 203 (1958).
4. Черкасов А. С., Вембер Т. М., Оптика и спектроскопия, 7, 321 (1959).
5. Зелинский В. В., Колобков В. П., Оптика и спектроскопия, 1, 560 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. У. БЕЛЫЙ и Б. Ф. РУДЬКО

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГАЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Хотя люминесценция водных растворов солей тяжелых металлов (Tl, Pb, Sn) известна давно, до настоящего времени нет достаточного количества экспериментальных фактов, которые позволили бы характеризовать механизм поглощения и люминесценции в таких растворах. Можно надеяться, что температурные исследования спектров абсорбции и эмиссии позволят сделать некоторые заключения об этом механизме. Кроме того, такие измерения могут дать важные сведения о взаимодействии ионов тяжелых металлов с окружающей средой в процессе испускания и поглощения.

С целью увеличения наблюдаемых эффектов нами выбирались для исследования только такие водные растворы указанных солей, которые при понижении температуры сравнительно легко переходят в прозрачную стекловидную массу. Ионы галоидов вводились либо путем растворения солей LiHal, либо добавлением кислот HHal, что для случая растворов не имеет существенного значения, так как центры абсорбции и эмиссии при такой замене не изменяются.

Измерения проводились при помощи фотоэлектрической приставки с самописцем ЭПП-09 и спектрографами ИСП-51 и ИСП-28 [1]. В качестве источника для возбуждения люминесценции и абсорбционных измерений применялась водородная лампа. Температура раствора в кювете термостата определялась термопарой с точностью ±3° С.

Нами проведены исследования спектров люминесценции и поглощения хлористых и бромистых растворов таллия, свинца и олова при различных температурах. На рис. 1, 2 и 3 приведены результаты измерений для некоторых из исследованных растворов. Первое, что хотелось бы отметить, это то, что все исследованные нами галоидные растворы тяжелых металлов ведут себя аналогичным образом. А именно: спектры поглощения сравнительно мало деформируются при изменении температуры (полоса лишь несколько сужается, максимум повышается, слегка смещаясь в коротковолновую область спектра), спектры же свечения для всех образцов по мере понижения температуры сначала смещаются в длинноволновую сторону, а затем наблюдается резкое смещение полосы эмиссии в сторону коротких волн.

Отметим, что при понижении температуры наблюдается значительное возрастание квантового выхода люминесценции. Так, например, для хлористых растворов свинца при понижении температуры от комнатной до температуры жидкого кислорода выход свечения возрастает примерно в 7 раз. При этом выход люминесценции растет в основном в области температур, при которых наблюдается длинноволновой сдвиг спектра свечения. Дальнейшее же понижение температуры, приводящее к коротковолновому смещению полосы эмиссии, приводит к незначительному увеличению выхода люминесценции. Для удобства построения графиков на рис. 1—3 все спектры излучения приведены к одинаковой высоте.

Известно, что процесс тушения определяется продолжительностью свечения и зависит от температуры. Люминесценция рассматриваемых растворов обладает сравнительно большой длительностью (например, для раство-

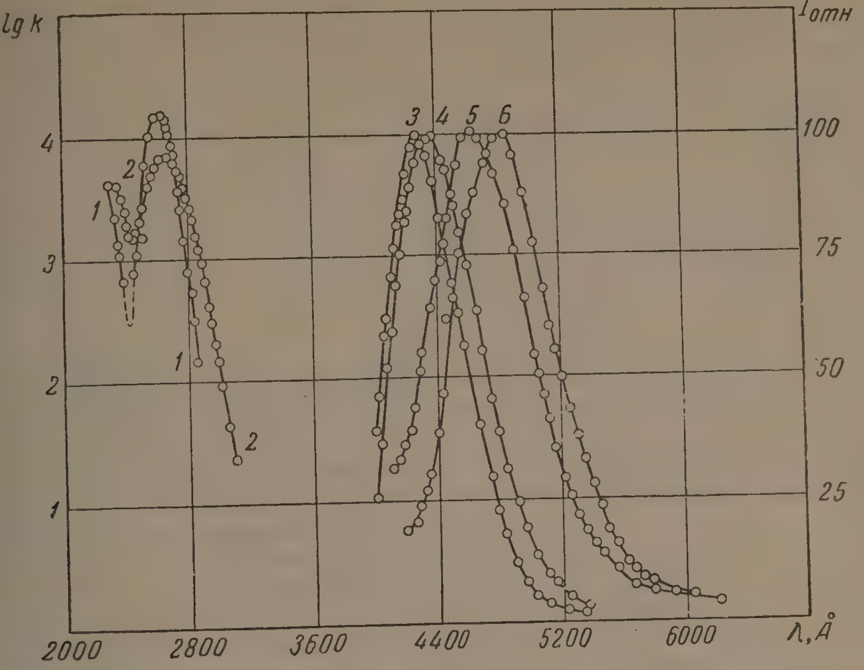


Рис. 1. Спектры поглощения (*1—2*) и люминесценции (*3—6*) растворов TlB в LiBr (12 моль л$^{-1}$): *1* — 115°K; *2* — 290°K; *3* — 115°K; *4* — 153°K; *5* — 290°K; *6* — 210°K

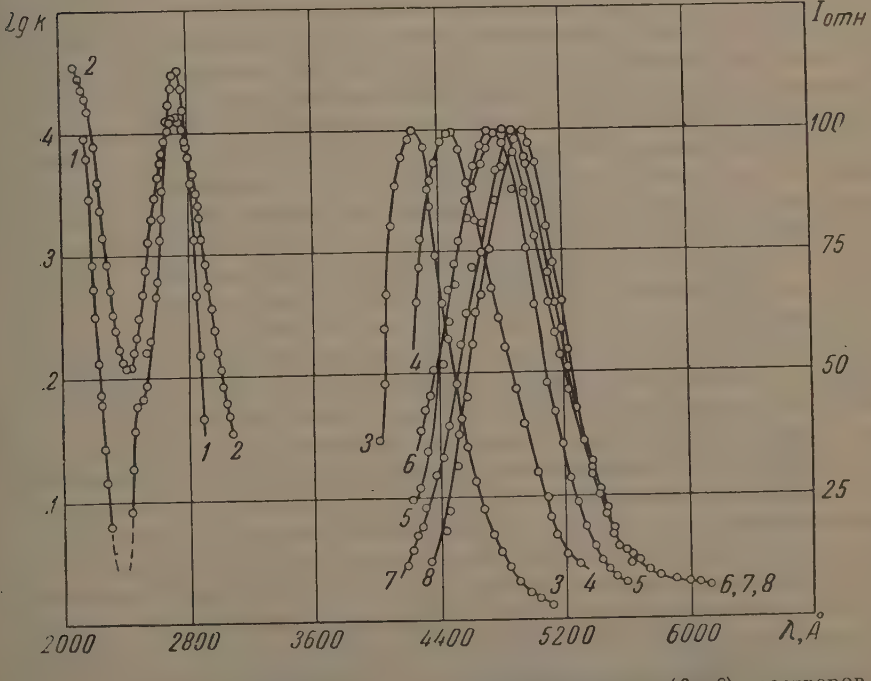


Рис. 2. Спектры поглощения (*1—2*) и люминесценции (*3—8*) растворов $PbCl_2$ в HCl (7 моль л$^{-1}$): *1* — 115°K; *2* — 290°K; *3* — 115°K; *4* — 140°K; *5* — 153°K; *6* — 290°K; *7* — 218°K; *8* — 200°K

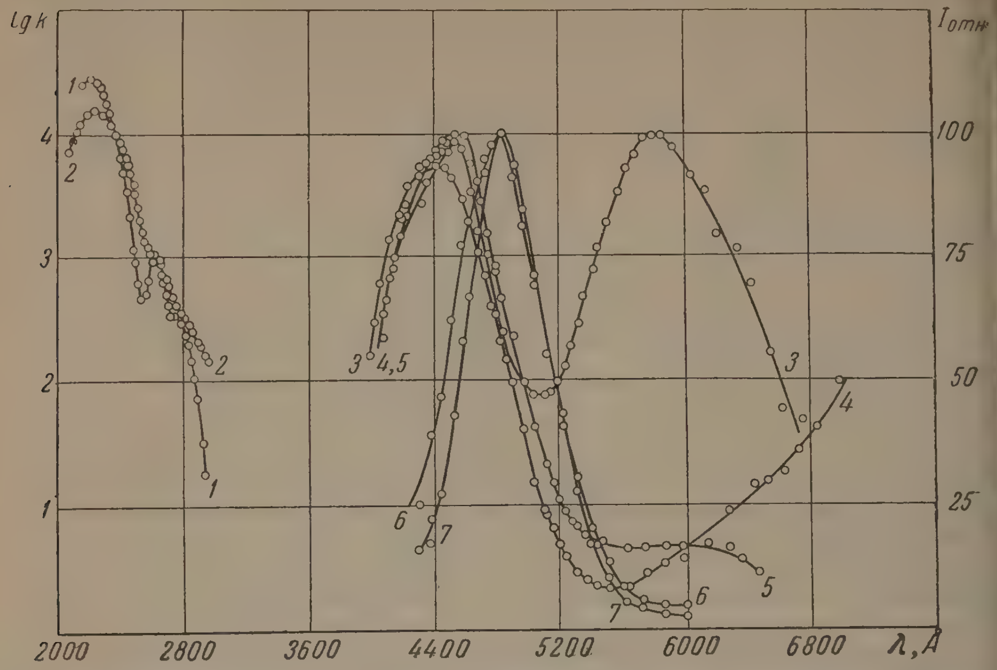


Рис. 3. Спектры поглощения (*1—2*) и люминесценции (*3—7*) растворов $SnCl_2$ в HCl (8 моль $л^{-1}$): *1* — 115°K; *2* — 290°K; *3* — 115°K; *4* — 140°K; *5* — 153°K; *6* — 290°K; *7* — 218°K

ров Tl $10^{-5} \div 10^{-6}$ сек [2]). Поэтому следует ожидать большой вероятности тушения. Благоприятным фактором, приводящим к уменьшению тушения, является понижение температуры. При охлаждении исследуемые растворы быстро увеличивают свою вязкость. Вследствие этого тепловое движение ионов в растворе резко уменьшается и передача поглощенной энергии в тепло значительно уменьшается. Так как при некоторых температурах наблюдается переход вязкого раствора в стеклообразное твердое тело, то такое резкое увеличение интенсивности свечения наблюдается в основном до этой температуры стеклования. Дальнейшее понижение температуры лишь незначительно увеличивает выход люминесценции. В виде примера интенсивного температурного тушения можно указать на бромистые растворы олова и свинца, которые при комнатной температуре не обладают свечением, а при низких дают довольно интенсивное свечение в области 5750 и 4250 Å соответственно. Аналогичное сильное температурное тушение наблюдается и для растворов ураниловых солей [3].

Интересно, что оптические свойства исследуемых растворов имеют много общего с кристаллофосфорами аналогичного состава. Действительно, в обоих случаях наблюдается значительное несовпадение между максимумами потенциальных кривых основного и возбужденного состояния, о чем говорят большие стоксовы потери. При сравнительно низких температурах не проявляется колебательная структура как в спектрах поглощения, так и люминесценции. Следовательно, здесь, как и для аналогичных кристаллофосфоров, имеет место большое тепловыделение [4]. Аналогичное поведение для сравниваемых объектов наблюдается и при исследовании спектров поглощения и люминесценции при понижении температуры. Так, в обоих случаях мы имеем незначительный коротковолновой сдвиг и сужение полосы поглощения [5]. Если рассматривать стекловидные твердые тела наших растворов и аналогичные по составу кристаллофосфоры, то легко найти подобие поведения и полос излучения (с понижением температуры положение максимума спектра свечения смещается в область коротких волн [6]). Следует подчеркнуть, что наблюдаемые смещения полос излучения для расворов по своим величинам значительно превосходят аналогичный эффект ля подобных кристаллофосфоров. Приводим некоторые данные о положеии максимумов полос свечения (в Å) в зависимости от температуры для сследованных растворов (таблица).

Вещество	290° K	218° K	210° K	200° K	153° K	140° K	115° K
Sn в HCl	4800	4820	—	—	4500	4500 и >7000	4400 и 5820
Pb в HCl	4820	4900	—	4940	4740	4490	4220
Tl в LiBr	4630	—	4830	—	4360	—	4290

Такая общность в поведении рассматриваемых растворов и подобных о составу кристаллофосфоров, по-видимому, позволяет трактовать прироу полос поглощения и люминесценции аналогичным образом. Следовательо, для растворов длинноволновые полосы поглощения (которые примерно овпадают по шкале длин волн с соответствующими полосами для кристалофосфоров) обусловлены электронными переходами $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$, а полосы юминесценции принадлежат переходам $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ [4, 7].

Базируясь на таком предположении, можно попытаться провести интерретацию смещения полос люминесценции при изменении температуры. ак указывалось выше, при понижении температуры от комнатной до темературы превращения в стеклообразное вещество наблюдается длинноволовой сдвиг спектра люминесценции. Наши наблюдения показывают, что этом интервале температур имеет место большое всестороннее сжатие растора, которое при дальнейшем понижении температуры практически не увеличивается. По данным Кирса [8], положение спектра испускания для кристаллофосфоров зависит от величины всестороннего сжатия, так как ри этом изменяются параметры кристаллической решетки. Однако Я. Я. Кирс обнаружил при увеличении давления на кристаллофосфор сдвиг олосы свечения в коротковолновую сторону, мы же имеем при сжатии растора сдвиг спектра в длинноволновую сторону. Это противоречие легко устраняется, если предположить, что во всех исследованных нами случаях мы имеем дело с простыми полосами люминесценции и равновесная ионная конфигурация возбужденного состояния осуществляется при меньших значениях конфигурационной координаты, чем соответствующая конфигурация основного состояния. Для ряда кристаллофосфоров, например, принимают именно такое расположение потенциальных кривых [7]. Возможно, что здесь имеет место и иной механизм, обусловливающий смещение спектра люминесценции в длинноволновую сторону. Однако, учитывая значительное изменение объема при понижении температуры в указанном интервале, эффект сжатия следует, по-видимому, считать основным фактором, который приводит к длинноволновому сдвигу полосы излучения.

Что касается коротковолнового смещения спектра излучения, наблюдаемого при дальнейшем понижении температуры, то, учитывая его большую величину, а также практическую неизменность положения максимума спектра поглощения, этот сдвиг полосы люминесценции можно интерпретировать наличием широкой, со слабо выраженным минимумом, потенциальной кривой возбужденного состояния иона тяжелого металла, в отличие от таковой для нормального состояния, имеющей резко выраженный минимум потенциальной энергии. При таком предположении небольшое увеличение равновесной конфигурационной координаты возбужденного состояния, обусловленное изменением взаимодействия возбужденного иона с окружающей средой, приводит к значительному коротковолновому сдвигу спектра люминесценции, причем положение максимума полосы поглощения практически будет мало меняться, что мы и наблюдаем на опыте. Некоторое коротковолновое смещение спектра поглощения, происходящее в этом случае, можно объяс-

нить, если учесть, что при понижении температуры продолжается всесторо
нее сжатие.

Интересно отметить, что в случае хлористых растворов олова при пони
жении температуры в красной области появляется новая полоса люмине
ценции, которая при температуре 115° К имеет максимум около 5820
Характерно, что ее интенсивность существенно разная для растворо
LiCl и HCl. Природа этой полосы остается пока неясной.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Рудько Б. Ф., Вісник КДУ № 2, Сер. фіз. та хім., вип. 1, 75 (1959).
2. Кондиленко И. И., Диссертация.— Киевск. гос. ун-т, 1949.
3. Севченко А. Н., Володько Л. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 46
(1956).
4. Лущик Ч. Б., Лущик Н. Е., Шварц К. К., Тр. Ин-та физ. и астров
АН ЭстССР, **8**, 3 (1958); **6**, 5 (1957).
5. Lorenz H., Z. Phys., **46**, 558 (1928).
6. Patterson D. A., Klick C. C., Phys. Rev., **105**, 401 (1957).
7. Кристофель Н. Н., Оптика и спектроскопия, **7**, 78 (1959).
8. Кирс Я. Я., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, **4**, 108 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. Г. БАХШИЕВ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

Вопрос о влиянии растворителя на спекральные характеристики молекул растворенного вещества имеет первостепенное значение для молекулярной спектроскопии, поскольку подавляющее большинство исследований в этой области производится с растворами или веществами в конденсированном состоянии. Поглощающая или излучающая свет молекула находится при этом под воздействием окружающих молекул среды, влияние которых может привести к существенному изменению оптических свойств молекулы. Поэтому экспериментально наблюдаемые спектры абсорбции и флуоресценции характеризуют в этом случае не свойства изучаемой частицы, а свойства системы исследуемая молекула — среда.

Несмотря на то, что указанному вопросу, начиная с середины прошлого столетия, посвящается большое количество работ, проблему нельзя считать разрешенной, поскольку явление до последнего времени не удавалось описать в общей форме, причем результаты многочисленных исследований носят зачастую противоречивый характер. Лишь в самые последние годы наметился определенный прогресс в этой области [1—8], связанный в значительной степени с переносом в молекулярную спектроскопию представлений о строении растворов, заимствованных из теорий молекулярного строения жидкостей.

В соответствии с современными воззрениями [8], межмолекулярные взаимодействия в растворах можно подразделить на два основных типа: 1) универсальные взаимодействия, связанные с влиянием на растворенную молекулу совокупности (коллектива) окружающих молекул растворителя, и 2) специфические (индивидуальные) взаимодействия между молекулой растворенного вещества и одной или несколькими из окружающих ее частиц среды. Эта терминология имеет определенный смысл, поскольку рассматриваемые типы воздействий, очевидно, неравноправны: мыслимы системы, в которых отсутствуют специфические взаимодействия, тогда как коллективное воздействие должно иметь место во всех случаях.

Мы полагаем, что достаточно полное описание реальных систем может быть достигнуто только путем учета как коллективного (макроскопическое описание), так и индивидуального (микроскопическое описание) воздействия молекул окружающей среды на спектры растворенной молекулы. В реальных системах специфические взаимодействия той или иной степени существуют, по-видимому, всегда. Мы считаем поэтому, что молекулу растворенного вещества, связанную специфическими взаимодействиями с молекулой растворителя или третьей частицей, следует рассматривать как новый центр поглощения или испускания света, подверженный, в свою очередь, универсальному воздействию совокупности окружающих частиц, которое описывается внутренним полем в растворе [8]. Исходя из этого, первый этап изучения влияния растворителя должен заключаться в исследовании общих универсальных эффектов и выяснении их роли в рассматриваемом явлении. Отметим особо, что учет этого вида взаимодействий имеет важное значение именно с точки зрения исследования специфических взаимодействий, всегда и с неизбежностью проявляющихся на фоне универсальног влияния среды.

В связи с вышеизложенным вопрос о влиянии межмолекулярных взаимодействий на спектры растворов должен решаться следующим образом Сначала необходимо учесть влияние универсальных взаимодействий н спектр центра поглощения или испускания, а затем, анализируя спектры центра, решать вопрос о существовании, силе и природе специфических взаимодействий. Расхождения между экспериментом и теорией, описывающей универсальное влияние растворителя, явились бы при этом мерой специфических взаимодействий. Следует отметить, что в работах по исследованию специфических взаимодействий (водородная связь, комплексообразование, сольватация, ассоциация и др.) до сих пор не производилось выделения эффектов универсального характера. В одних случаях это обстоятельство может играть малую роль вследствие резкого преобладания специфических взаимодействий, в других же случаях возможны недоразумения, связанные с интерпретацией преобладающих универсальных взаимодействий как специфических.

Задачей настоящей работы является краткое рассмотрение универсальных взаимодействий, способов их исследования и выделения из суммарных эффектов, наблюдаемых экспериментально.

Теоретическое рассмотрение влияния коллективных воздействий, связанное с необходимостью суммирования действия окружающих частиц на молекулу растворенного вещества, неизбежно связано (по крайней мере, в настоящее время) с введением моделей, представляющих изучаемую систему. Единственным и надежным критерием применимости той или иной модели является, очевидно, согласие теории с достаточно широким и разнообразным экспериментальным материалом.

В работах [2—8], посвященных исследованию влияния растворителя на положение спектров, в качестве такой модели системы исследуемая частица — среда использована модель Онзагера, в которой молекула рассматривается как диполь (сумма постоянного момента молекулы и момента, наведенного световой волной), помещенный в диэлектрическую среду и испытывающий влияние внутреннего поля растворителя. Различие значений этого диполя в основном и возбужденном состояниях молекулы определяет различное изменение положения уровней и, следовательно, смещение спектров.

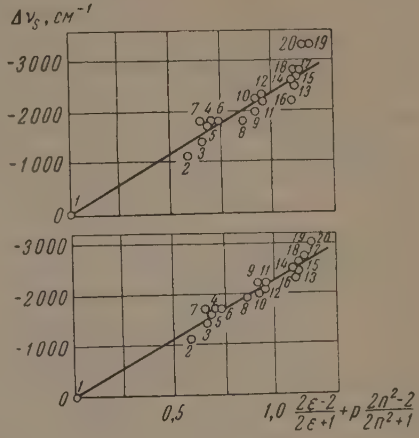
Напомним полученное в [6, 7] выражение для смещения спектров растворов относительно паров, основанное на модели Онзагера:

$$\Delta\nu = \nu_{\text{раств}} - \nu_{\text{пар}} = \frac{1}{r^3}\left[C_1\frac{2\varepsilon-2}{2\varepsilon+1} + (C_2 + fC_3)\frac{2n^2-2}{2n^2+1}\right], \tag{1}$$

здесь r — радиус онзагеровской полости, практически равный радиусу молекулы; ε — диэлектрическая постоянная; n — показатель преломления растворителя; f — сила осциллятора исследуемого электронного перехода; константы C_1, C_2 представляют функции постоянных дипольных моментов молекулы в нижнем и верхнем электронных состояниях; C_3 — зависит от частоты чисто электронного перехода. Несмотря на крайнюю схематичность и простоту модели, это выражение описывает сдвиг спектров для всех возможных комбинаций от случая дипольных молекул в полярных растворителях до бездипольных молекул в неполярных средах. В последнем случае, хотя $C_1 = C_2 = 0$, само существование спектров ($f \neq 0$) предусматривает необходимость их смещения.

Применимость рассмотренных модельных представлений иллюстрируется данными рис. 1—3, где смещение спектров растворов относительно паров для бездипольной молекулы антрацена и для дипольных — двух замещенных фталимида и α-нафтола — представлены в форме, отвечающей выражению (1), т. е. в виде зависимости от соответствующей функции ε и n. Как идно из рисунков, предусматриваемая выражением (1) линейная зависи- ость в целом соблюдается вполне удовлетворительно, включая точки, отно- ящиеся к парам (начало координат). При этом, как и следовало ожидать,

ис. 1. Зависимости смещения частоты симмет- ии ν_s в спектрах 3-монометиламинофталими- а (*а*) и 3-диметиламинофталимида (*б*) от ди- электрической постоянной ε и показателя пре- омления *n* растворителя [7]. Растворители: *1* — пары; *2* — *н*-гептан; *3* — CCl_4; *4* — бен- ол; *5* — толуол; *6* — ксилол; *7* — диоксан; *8* — диэтиловый эфир; *9* — анизол; *10* — бу- тилацетат; *11* — хлороформ; *12* — этилацетат; *13* — пиридин; *14* — изоамиловый спирт; *15* — изобутиловый спирт; *16* — ацетон; *17* — этиловый спирт; *18* — метиловый спирт; *19* — глицерин; *20* — вода



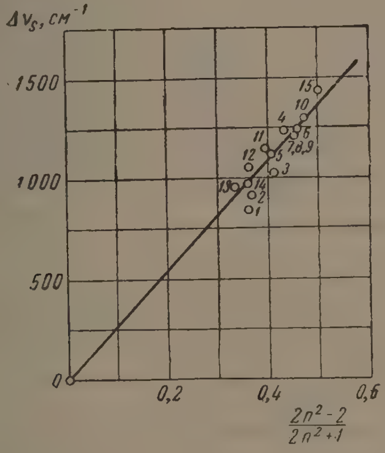


Рис. 2

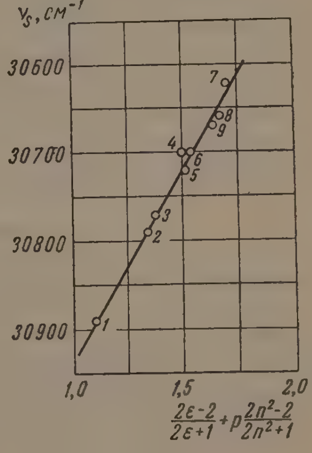


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость смещения частоты симметрии ν_s в спектрах антрацена от показателя преломления *n* растворителя [9—12]. Растворители: *1* — *н*-пентан; *2* — *н*-гексан; *3* — циклогексан (110°); *4* — CCl_4 (110°); *5* — диоксан; *6* — бензол; *7* — толуол; *8* — ксилол; *9* — мезитилен; *10* — хлорбензол; *11* — амиловый спирт; *12*, *14* — этиловый спирт; *13* — метиловый спирт; *15* — нафталин (90°)

Рис. 3. Зависимость положения частоты симметрии ν_s в спектрах α-нафтола от диэлектрической постоянной ε и показателя преломления *n* растворителя [3]. Растворители: *1* — *н*-гексан; *2* — бензол; *3* — толуол; *4* — бутилацетат; — *5* этилацетат; *6* — метилацетат; *7* — бутиловый спирт; *8* — этиловый спирт; *9* — метиловый спирт

для бездипольных молекул антрацена проявляется зависимость только от показателя преломления растворителя. В случае дипольных молекул фталимидов и α-нафтола проявляется зависимость и от диэлектрической постоянной среды, причем характер этой зависимости определяется соотношением величин постоянных и индуцированных дипольных моментов в нормальном и возбужденном состояниях молекулы.

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать ряд выводов о свойствах исследуемых молекул и, в частности, о характере изменения их постоянных дипольных моментов при возбуждении, а также проследить за влиянием на положение спектров специфических взаимодействий, имеющих место в некоторых растворах.

Значительное количество данных, уже полученных для широкого круга соединений (к настоящему времени нами исследованы и обработаны по литературным материалам спектры паров и растворов более 60 органических веществ, соответствующие разным типам электронных переходов), позволяют считать, что рассмотренные модельные представления и теория в ее сравнительно простой форме в основном правильно описывают универсальные взаимодействия и могут служить основой для систематического анализа результатов многочисленных экспериментов.

В заключение отметим, что подразделение воздействий, испытываемых молекулами в растворах, на универсальные и специфические представляет, конечно, до некоторой степени формальный прием описания рассматриваемых явлений. В реальных системах имеет место непрерывный переход от парных взаимодействий молекул к суммарному воздействию коллектива окружающих частиц на растворенную молекулу. Некоторые реальные виды взаимодействий было бы затруднительно заведомо отнести к тому или иному типу. Более того, весьма вероятно, что рассмотренный нами вариант теории описывает, хотя и формально, даже и такие системы, в которых отчасти проявляются и специфические взаимодействия, не вполне соответствующие модельному представлению растворенной молекулы в виде диполя, подвергающегося усредненному воздействию среды. Форма теории, учитывающей универсальные взаимодействия, может и должна совершенствоваться. Тем не менее нам представляется, что предлагаемое подразделение воздействий, испытываемых молекулой в растворе, на универсальные и специфические (макро- и микроскопические) является в настоящее время не только оправданным, но и необходимым приемом исследований.

Цитированная литература

1. Baylis N., McRee E., J. Phys. Chem., **58**, 1002 (1954).
2. Ooshika Y., J. Phys. Soc. Japan., **9**, 594 (1954).
3. Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M., Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 690 (1955); Ibid., **29**, 465 (1956).
4. McRae E., J. Phys. Chem., **61**, 562 (1957).
5. Lippert E., Z. Electrochemie, **61**, 962 (1957).
6. Бахшиев Н. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1387 (1958).
7. Бахшиев Н. Г., Оптика и спектроскопия, **7**, 52 (1959).
8. Непорент Б. С., Бахшиев Н. Г., Оптика и спектроскопия, 8, 777(1960).
9. Sambursky S., Wolfsohn G., Trans. Faraday Soc., **36**, 427 (1940).
10. Sambursky S., Wolfsohn G., Phys. Rev., **62**, 357 (1942).
11. Черкасов А. С., Ж. физ. химии, **29**, 2209 (1955).
12. Veljković S., Trans. Faraday Soc., **53**, 1181 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. С. ЧЕРКАСОВ

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АЦЕТИЛАНТРАЦЕНОВ

Положение спектров флуоресценции многих органических соединений весьма сильно зависит от растворителя. Такая зависимость наблюдалась, например, для различных производных фталимида [1—3], стильбена [4], акридона [5] и других соединений. В ряде работ [6] была предпринята попытка связать влияние растворителя на спектры поглощения и испускания с его диэлектрической постоянной ε и показателем преломления n. Экспериментальная проверка полученных зависимостей [3] показала наличие определенной связи между этими величинами, но большое число значительных отклонений от предсказываемых теорией результатов заставляет некоторых авторов ставить под вопрос правомочность сопоставления влияния растворителя на спектры с его макроскопическими характеристиками. Так, например, высказывается предположение [1], что влияние растворителя обусловлено, в основном, взаимодействием молекулы растворенного вещества с зарядами, сконцентрированными на отдельных атомах молекул растворителя. Подтверждением этого взгляда, в частности, считается тот факт, что растворители, имеющие одинаковые функциональные группы, часто оказывают сходное действие и на спектры.

Таким образом, по вопросу о влиянии растворителя на спектры пока еще нет единой точки зрения, что, в частности, объясняется и недостаточностью накопленного экспериментального материала.

Нами обнаружено, что природа растворителя оказывает большое влияние на спектры флуоресценции 1- и 2-ацетилантраценов. Так, при переходе от *н*-гексана, максимумы спектров флуоресценции в котором занимают наиболее коротковолновое положение (22450 см$^{-1}$ у 1-ацетил- и 23450 см$^{-1}$ у 2-ацетилантрацена), к воде смещение маскимумов флуоресценции достигает 4950 см$^{-1}$ (таблица).

Одновременно наблюдается и постепенное размывание колебательной структуры (рис. 1), которая у 2-ацетилантрацена в гексане имеет типичный антраценовый характер (у 1-ацетилантрацена она выражена не так отчетливо), а в спиртах и воде практически отсутствует. Следует отметить, что влияние растворителя на невозбужденные молекулы ацетилантраценов, по-видимому, весьма невелико, так как положение спектров поглощения почти не зависит от растворителя и заметно лишь некоторое размывание структуры длинноволновой полосы в полярных растворителях.

Рассмотрение приведенных в таблице данных показывает, что в неполярных растворителях (гексан, четыреххлористый углерод, бензол) максимум спектра флуоресценции закономерно смещается с увеличением показателя преломления (для данных растворителей, в пределах точности определения положения максимумов флуоресценции, эта зависимость линейна). Во всех исследованных полярных растворителях (кроме эфира) величина смещения максимума флуоресценции относительно такового в гексане больше, чем в неполярных, однако закономерной связи ее с диэлектрической постоянной не наблюдается (см. таблицу). Так, ацетон и пиридин, значения ε для которых равны, соответственно, 21,4 и 12,5 (n_D = 1,36 и 1,51), оказывают значительно меньшее влияние, чем *н*-октиловый и бензиловый спирты, имеющие

Смещение максимумов флуоресценции 1-ацетилантрацена ($\Delta\nu_1$) и 2-ацетилантрацена ($\Delta\nu_2$) в различных растворителях *

№ п/п	Растворитель	ε	n_D	$\Delta\nu_1$, см$^{-1}$	$\Delta\nu_2$, см$^{-1}$
1	*н*-Гексан	1,89	1,37	0	0
2	Эфир	4,33	1,35	550	350
3	Четыреххлористый углерод	2,23	1,46	650	550
4	Бензол	2,23	1,50	950	750
5	Толуол	2,29	1,50	950	—
6	Диоксан	2,21*	1,42	1000	700
7	Этилацетат	6,02*	1,37	1000	650
8	Хлорбензол	5,62*	1,52	1150	1050
9	Ацетон	21,45	1,36	1450	1200
10	Пиридин	12,5	1,51	1550	1400
11	Хлороформ	4,8	1,44	1650	1500
12	Уксусный ангидрид	20,5	1,39	2300	2150
13	Циклогексанол	15,0*	1,46**	2550	2700
14	*н*-Октиловый спирт	10,3	1,43	—	2750
15	*н*-Гептиловый спирт	12,1	1,42	—	2800
16	*н*-Гексиловый спирт	13,3*	1,42	—	2950
17	Этиловый спирт	25,8	1,36	2950	—
18	Метиловый спирт	33,1	1,33	3550	3650
19	Бензиловый спирт	13,0	1,54	—	3750
20	Этиленгликоль	37,7*	1,43	3750	4100
21	Глицерин	42,5*	1,47*	4450	—
22	Вода	80,4	1,33	4950	4950
23	Уксусная кислота	7,1	1,37	—	—
24	Глюкоза (20°)	6	—	—	2800
25	Глюкоза (80°)	23	—	—	4700

---

* Цифры с одной звездочкой относятся к значениям ε или n при 25°, с двумя — к 30°, без звездочек — к 20°.

$\varepsilon = 10{,}3$ и 13 ($n_D = 1{,}36$ и $1{,}54$) и даже меньшее, чем хлороформ ($\varepsilon = 4{,}8$; $n_D = 1{,}44$).

Для выяснения соотношения между ε и величиной смещения спектра можно использовать также известный факт резкого изменения ε в зависимости от температуры у некоторых растворителей, способных к стеклованию.

На рис. 2 приведены результаты, полученные нами при исследовании влияния температуры на спектры флуоресценции растворов 2-ацетилантрацена в глюкозе. Как видно из рисунка, изменение температуры вызывает одновременное изменение и положения максимума флуоресценции и диэлектрической постоянной, причем кривая зависимости величины смещения максимума флуоресценции от температуры в значительной мере повторяет соответствующую кривую изменения ε. Наблюдающаяся зависимость величины смещения максимума флуоресценции от диэлектрической постоянной довольно близка к линейной. Следует отметить, что глюкоза оказывает особенно сильное влияние на положение спектров ацетил-антраценов. Даже при низких температурах, когда значение ε равно всего $4 \div 6$, максимум спектра флуоресценции смещен относительно такового в гексане на $2500 \div 2800$ см$^{-1}$.

Полученные результаты показывают, что для всех растворителей, в которых наблюдается наиболее сильное смещение спектра, является характерным наличие гидроксильных групп, что заставляет предполагать, что эти группы способны вступать в какое-то специфическое взаимодействие с ацетилантраценами.

Проведенное нами исследование спектров флуоресценции ацетилантраценов в смесях гексана с другими растворителями [7] показало, что если вторыми растворителями являются пиридин или ацетон, то по мере увеличения их концентрации спектр флуоресценции постепенно размывается и

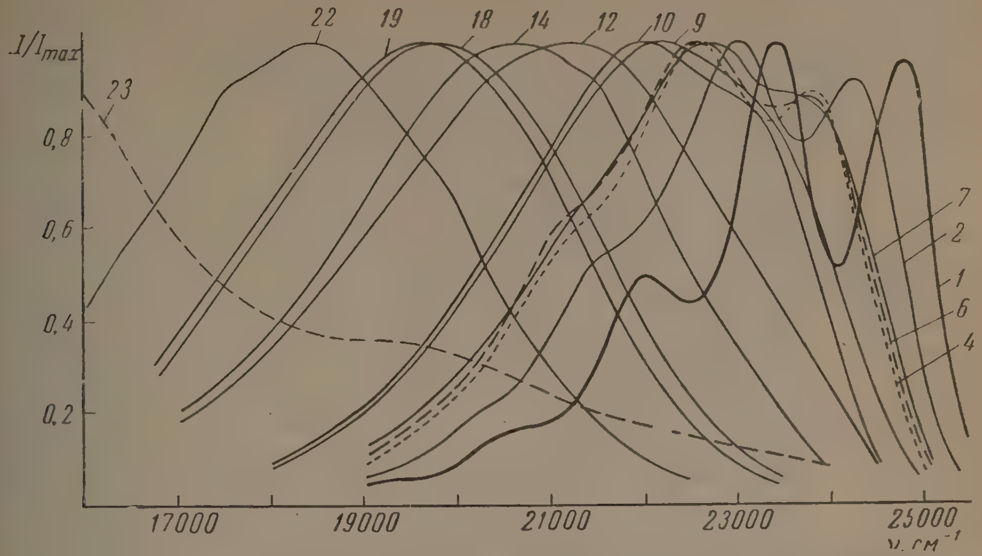


Рис. 1. Спектры флуоресценции 2-ацетилантрацена в различных растворителях. Концентрация ацетилантрацена $2 \cdot 10^{-5}$ моль л$^{-1}$. Нумерация растворителей та же, что и в таблице

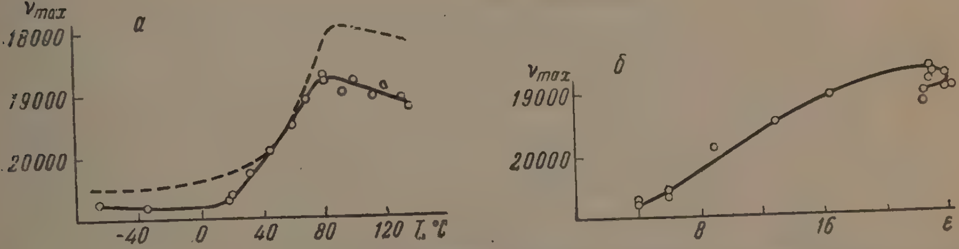


Рис. 2. Зависимость положения максимумов флуоресценции раствора 2-ацетилантрацена в глюкозе от температуры (*а*) и диэлектрической постоянной (*б*). Концентрация ацетилантрацена $2 \cdot 10^{-5}$ моль л$^{-1}$. Пунктир — зависимость ε от температуры по [8]

смещается в сторону меньших частот, причем при концентрациях второго компонента, меньших 1% (объемных), спектр еще почти совершенно не изменяется. Однако если в гексановый раствор вводятся спирты, то уже при концентрациях их 0,1÷0,2% вид спектров сильно изменяется: колебательная структура размывается и их вид заставляет предполагать, что они образованы наложением по крайней мере двух несколько отличных друг от друга спектров. Дальнейшее увеличение концентрации спиртов приводит к резкому сдвигу спектров в область меньших частот*. Как видно из рис. 3, при концентрации бензилового, метилового и октилового спиртов 1 моль л$^{-1}$ (соответственно, 10, 4 и 17 об.%) максимумы спектров смещаются, соответственно, на 3000, 2400 и 1800 см$^{-1}$, что составляет 80, 66 и 65% от общего смещения, наблюдающегося при переходе от гексана к соответствующему спирту. В то же время при концентрации 1 моль л$^{-1}$ (7—8 об. %) пиридина, ацетона и диоксана величина смещения составляет всего 20÷25% от общего.

---

* Изменениям положения максимумов флуоресценции при изменении относительной концентрации растворителей в их смеси соответствуют изменения квантовых выходов, которые увеличиваются со смещением спектра в область меньших частот, причем для каждой данной смеси двух растворителей эта зависимость обычно близка к линейной. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в другом месте.

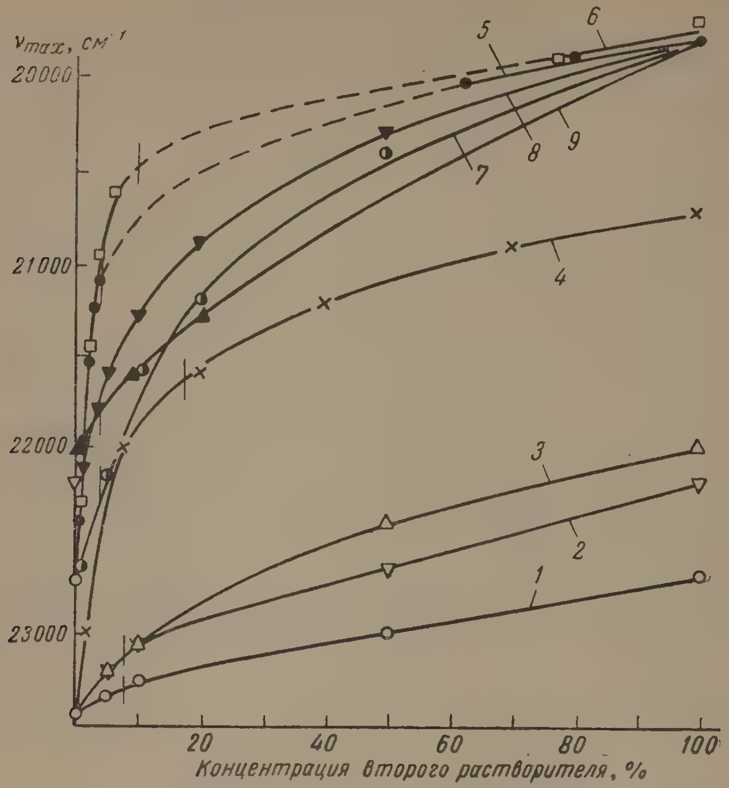


Рис. 3. Изменение положения максимума флуоресценции 2-ацетилантрацена в зависимости от соотношения растворителей в их смесях: *1* — *н*-гексан (I) + диоксан (II); *2* — I + ацетон (III); *3* — I + пиридин (IV); *4* — I+*н*-октиловый спирт; *5*— I + метиловый спирт (V); *6* —I + бензиловый спирт; *7* — V + II; *8* — V + III; *9* — V + IV. Вертикальными штрихами указаны объемные концентрации второго растворителя, соответствующие концентрации 1 моль л$^{-1}$. Изображенные пунктиром участки кривых соответствуют области концентраций, в которых данные растворители не смешиваются

При этом добавление к гексану пиридина и ацетона, имеющих высокие значения ε, оказывает действие, аналогичное добавлению диоксана, ε которого равна всего 2,2.

Сильное влияние на спектры флуоресценции небольших примесей спиртов в нейтральном растворителе свидетельствует о специфичности их взаимодействия с возбужденными молекулами ацетилантраценов, причем, очевидно, наиболее естественным является допустить, что имеет место образование водородных связей. В пользу этого свидетельствует также и уменьшение влияния спиртов, когда они находятся не в смеси с нейтральным гексаном, а с растворителями, способными образовывать с ними водородные связи (пиридин, диоксан, ацетон). Это проявляется, в частности, в более пологом ходе кривой зависимости величины смещения максимума флуоресценции от концентрации спирта в вышеуказанных растворителях (рис. 3). Интересно, что если в раствор 2-ацетилантрацена в гексане, содержащем небольшую примесь спирта, вводить такие растворители, как пиридин, диоксан, эфир, этилацетат, то спектр флуоресценции приближается по своему положению и виду к спектру без добавок спирта [7]. Он смещается в область больших частот, появляется колебательная структура. Изменения спектра настолько характерны, что это может быть использовано для обнаружения межмолекулярных взаимодействий спиртов с другими растворителями.

Рассмотрение всего комплекса проведенных исследований спектров флуоресценции ацетилантраценов показывает, что наблюдающиеся различия во влиянии полярных растворителей на спектры не могут быть закономерно связаны со значениями их ε и n. Такая связь отчетливо наблюдается только в том случае, когда сравниваются растворители со сходной структурой (например, ряд спиртов жирного ряда) или когда изменяются диэлектрические свойства одного и того же растворителя путем изменения температуры (раствор ацетилантрацена в глюкозе).

В общем случае наличие закономерной связи между положением спектра и диэлектрическими свойствами может иметь место вследствие того, что многие свойства растворителя, определяющие эффективность его воздействия на растворенную молекулу, определяют и величину таких его макроскопических характеристик, как ε и n. Однако всегда в той или иной степени должна проявляться и специфичность влияния этих свойств на положение спектра, ε и n. Не говоря о других факторах, эта специфичность должна проистекать уже из того, что ε отражает поведение молекул в однородном поле, тогда как поле молекулы растворенного вещества, с которым взаимодействует растворитель, неоднородно. Это, в частности, должно приводить к образованию в той или иной степени ориентированного слоя молекул растворителя вокруг растворенной молекулы, чем пренебрегать, очевидно, во многих случаях нельзя. Можно думать также, что наличие у молекул растворителя квадрупольного момента, не сказываясь на ε, будет оказывать определенное влияние на эффективность его воздействия на спектры*.

Цитированная литература

1. Зелинский В. В., Колобков В. П., Резникова И. И., Термодинамика и строение растворов. (Труды совещания), стр. 262.— Изд. МГУ, 1959; Зелинский В. В., Колобков В. П., Пикулик Л. Г., Оптика и спектроскопия, **2**, 402 (1957).
2. Клочков В. П., Оптика и спектроскопия, **1**, 546 (1956); Клочков В. П., Ж. физ. химии, **29**, 1432 (1955).
3. Бахшиев Н. Г., Оптика и спектроскопия, **7**, 52 (1959); Бахшиев Н. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1387 (1958).
4. Lippert E., Moll F., Z. Elektrochem., **58**, 718 (1954); Lippert E., J. phys. et radium, **15**, 627 (1954).
5. Kokubun H., Z. phys. Chem. (BRD), **17**, 281 (1958); Kokubun H., Z. Elektrochem., **62**, 599 (1958).
6. McRae E., J. Phys. Chem., **61**, 562 (1957); Mataga N., Kaifu J., Koisumi M., Bull. Chem. Soc., Japan, **29**, 115, 465 (1956); Ooshika J., J. Phys. Soc., Japan, **9**, 594 (1954); Bailiss W., Mc Rae E., J. Phys. Chem., **58**, 1002 (1954).
7. Черкасов А. С., Докл. АН СССР, **130**, 1288 (1960).
8. Thomas S. B., J. Phys. Chem., **35**, 2103 (1931); Cattoir F. R., Parks G. S., J. Phys. Chem., **33**, 879 (1929).

---

* Этим, очевидно, объясняется более сильное, чем можно ожидать из значения ε и n, влияние на спектры диоксана.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. А. ЖМЫРЕВА, В. В. ЗЕЛИНСКИЙ, В. П. КОЛОБКОВ,
А. С. КОЧЕМИРОВСКИЙ и И. И. РЕЗНИКОВА

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

(Краткое содержание доклада)

Из данных работ [1—5] следует возможность построения универсальной шкалы растворителей по их действию на электронные спектры органических молекул. Шкалы, построенные в работах [6, 7], совпадают.

Существуют два принципиально отличных направления в истолковании механизма воздействия растворителя на электронные спектры органических соединений. Попытки количественного описания влияния растворителя при помощи макроскопических характеристик растворителя (диэлектрическая постоянная и показатель преломления) дают для многих случаев значительные отклонения экспериментальных значений от вычисляемых. Липперт [4] объясняет большинство отклонений, рассматривая картину микровзаимодействия растворителя и растворенного вещества.

Согласно точке зрения Козовера [6] и авторов настоящего доклада, микровоздействие в большинстве случаев превышает диполь-дипольное взаимодействие, описываемое при помощи макрохарактеристик. Совпадение части экспериментальных данных с вычисленными через макросвойства растворителя объясняется с этой точки зрения тем, что определяющими величины диэлектрических постоянных и показателей преломления являются усредненные микросвойства — постоянные дипольные моменты и поляризуемости отдельных атомов и связей в молекулах. Совпадениию способствует также большое количество постоянных, входящих в соответствующие формулы и определяемых из имеющихся экспериментальных данных.

Зелинским, Колобковым и Пикуликом [8] было указано на возможность существования и другого механизма, определяющего разный ход изменения спектров поглощения и флуоресценции. Механизм этот состоит в следующем.

Акт поглощения, совершающийся при выполнении принципа Франка — Кондона, переводит молекулу на возбужденный уровень, сохраняя межатомные расстояния, равновесные для основного, но неравновесные в общем случае для возбужденного уровня. Неравновесные состояния, в которых оказываются молекулы после акта поглощения, обладают большей энергией, чем энергия, соответствующая равновесному расстоянию для возбужденного уровня. Последующая релаксация за время возбужденного состояния приводит к уменьшению электронной энергии. Этот процесс определяет часть стоксовского сдвига. Другая часть сдвига определяется тем, что при выполнении принципа Франка — Кондона излучение происходит из равновесного состояния возбужденного уровня в состояние, неравновесное для основного уровня, с энергией, превышающей энергию равновесного состояния для основного уровня. Таким образом, энергия возбуждения представляет сумму энергии чисто электронного перехода и энергии франк-кондоновской добавки, а энергия излучения равна разности энергии чисто электронного перехода и энергии франко-кондоновской добавки.

При переходе от растворителя к растворителю изменение равновесных расстояний в основном и возбужденном состояниях будет происходить, вообще говоря, неодинаково. Очевидно, большим изменениям различия в равновесных расстояниях будут соответствовать большие различия в изменениях положений спектров поглощения и флуоресценции. Следовательно, если с возрастанием полярности растворителя различие в равновесных расстояниях будет возрастать, то это повлечет за собой увеличение стоксовского сдвига *. Это объяснение изменения стоксовского сдвига по принципу и по своим следствиям совпадает с объяснением Липперта. Однако с этой точки зрения изменения спектров под воздействием растворителя значительно меньше зависят от жесткости среды.

В какой степени наблюдаемые изменения спектров определяются тем или иным механизмом, очевидно, должны решить дальнейшие исследования.

Цитированная литература

1. Киприянов А. И., Петрунькин В. Е., Ж. орган. химии, 10, 613 (1940); Киприянов А. И., Тинюшенко Е. С., Ж. орган. химии, 17, 1468 (1948); Юбил. сборник АН УССР, стр. 287.— Киев, 1950; Киприянов А. И., Укр. хим. ж., 18, 339 (1952); Киприянов А. И., Укр. хим. ж., 14, 275 (1942).
2. Brooker L. G. S., Rev. Mod. Phys., 14, 275 (1942); Brooker L. G. S., Rev. Mod. Phys., 14, 281 (1942); Brooker L. G. S., Keyes G. H., Heseltine D. W., J. Amer. Chem. Soc., 73, 5350 (1951); Brooker L. G. S., Experimentia, Suppl., *II—IX*; , 229 (1945); Brooker L. G. S., Keyes G. H., Spraqul R. H., Van Dyke R. H., Van Lare E., Van Zandf G., White F. L., Grossman H. W. J., Dent S. G., J. Amer. Chem. Soc., 73, 5332 (1951).
3. Dimroth K., Angew. Chem., 60, 70 (1948); Dimroth K., Ann. Chem.. 604, 221 (1957).
4. Lippert E., J. Phys. et radium, 15, 627 (1954); Lippert E., Moll F., Z. Electrochem., 58, 718 (1954); Lippert E., Z. Electrochem., 61, 962 (1957).
5. Зелинский В. В., Колобков В. П., Пикулик Л. Г., Оптика и спектроскопия, 2, 402 (1957).
6. Kosower E. M., J. Amer., Chem. Soc., 80, 3253 (1958).
7. Зелинский В. В., Колобков В. П., Резникова И. И., Тр. совещания по термодинамике и строению растворов.— Изд. АН СССР, 1959. Жмырева И. А., Зелинский В. В., Колобков В. П., Докл. АН СССР, 129, 1089 (1959).
8. Зелинский В. В., Колобков В. П., Пикулик Л. Г., Оптика и спектроскопия, 2, 404 (1957).

---

* Более подробное изложение будет дано в другом месте.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ: Н. Г. БАХШИЕВА, А. С. ЧЕРКАСОВА, И. А. ЖМЫРЕВОЙ, В. В. ЗЕЛИНСКОГО, В. П. КОЛОБКОВА, А. С. КОЧЕМИРОВСКОГО и И. И. РЕЗНИКОВОЙ

Н. Д. Соколов.— Вопрос о влиянии растворителя на свойства растворенного вещества весьма важен для ряда областей физики и химии. Достаточно упомянуть проблему сольватации ионов, роль сольватации в элементарных химических процессах, влияние растворителя на инфракрасные спектры и др. С принципиальной стороны, задача о влиянии растворителя на электронные спектры не обладает какой-либо специфичностью.

Один из возможных приближенных путей вычисления энергии взаимодействия иона или дипольной молекулы (A) с окружающей средой заключается в следующем. Вблизи A растворитель, строго говоря, нельзя рассматривать как сплошную среду, свойства которой можно было бы описать при помощи диэлектрической постоянной ε и показателя преломления n. Однако влияние удаленных частей растворителя можно трактовать с этой точки зрения. Поэтому поступают следующим образом: вокруг иона или молекулы A описывают сферу некоторого эффективного радиуса, вне которой взаимодействия A со средой рассматривают феноменологически, а внутри — с точки зрения микротеории, с учетом молекулярного строения растворителя. Последнее, однако, осуществить практически очень трудно, поскольку количественной теории молекулярных сил не существует. В конечном счете приходится делать грубые апроксимации и переходить к отысканию полуэмпирических соотношений.

Другой путь заключается в том, что пренебрегают микроструктурой растворителя, просто полагая радиус эффективной сферы равным радиусу самой молекулы. В этом приближении и получается изложенная сегодня Н. Г. Бахшиевым теория. Ее сильная сторона заключается в том, что она дает возможность выделить те вещества, для которых явно недостаточна феноменологическая теория и для которых, следовательно, необходимо построение теории с учетом молекулярной структуры растворителя. К таким системам, по-видимому, относятся соединения, способные образовать водородные связи. Ясно, что в подобных случаях влияние непосредственного окружения A может играть превалирующую роль, и тогда в качестве первого приближения задачу следует рассматривать с помощью микротеории. Однако эти два способа трактовки не следует противопоставлять; наоборот, они должны дополнять друг друга, ибо правильная теория должна представлять собой некоторый синтез этих двух точек зрения.

Следует отметить, что фигурирующий в докладе Н. Г. Бахшиева учет принципа Франка — Кондона для растворителя, по-видимому, не является вполне точным. Дело в том, что в первый момент после перехода электрона в новое состояние в растворителе осуществляется неравновесная поляризация, поскольку ориентационная поляризация «отстает» от движения электронов. Вычислению свободной энергии среды в подобном состоянии несколько лет назад была посвящена статья Маркуса*, в которой рассматривался переход электрона от одной частицы к соседней (окислительно-восстановительный процесс). Не исключено, что применение более точных формул Маркуса уменьшит расхождение между опытными данными и фенономенологической теорией.

При рассмотрении влияния растворителя на спектры люминесценции следует учитывать, что оно может заключаться не только в смещении полосы, но и в других эффектах, например в появлении новых полос. Такой пример был приведен Липпертом на 4 Международном совещании по молекулярной спектроскопии в сентябре 1959 г. Оказывается, что в парациан-диметиланилине, имеющем два возбужденных состояния ^1L_a и ^1L_b, первое имеет очень большой дипольный момент (по Липперту $\sim 26D$). В неполярных растворителях ^1L_b лежит несколько ниже ^1L_a, и потому в них наблюдается только одна полоса флуоресценции, отвечающая переходу $^1L_b \to {}^1A$. В полярных растворителях имеется некоторая энергия активации, необходимая для переориентации молекул растворителя в сильном поле диполя состояния ^1L_a; поэтому, хотя теперь ^1L_a оказывается ниже ^1L_b, не все молекулы успевают перейти в ^1L_a за время жизни возбужденного состояния, в результате чего наблюдаются две полосы флуоресценции.

В. В. Зелинский.— Нельзя согласиться с проводившейся в некоторых выступлениях мыслью, что в подходах к вопросу о влиянии растворителя Бахшиева и нашем нет принципиального различия. Принципиальное различие есть, и заключается оно в том, что Бахшиев считает излишним рассматривать влияние взаимодействия между молекулами растворенного вещества и расположенными вплотную к ним молекулами растворителя. Насколько мы поняли, Н. Г. Бахшиев считает: 1) в общем случае такое взаимодействие специфичным, 2) пренебрежимо малым и 3) каким-то образом учитываемым в теории Оошика.

Мы считаем, что: 1) в действительности приближения теории Оошика не учитывают взаимодействия близко расположенных молекул растворителя и растворенного вещества; 2) это взаимодействие универсально, и 3) взаимодействие молекул растворенного вещества с близко расположенными молекулами растворителя оказывает преобладающее действие на спектры. Мы считаем первоочередной экспериментальную проверку законности пренебрежения микровзаимодействием.

---

* R. A. Marcus, J. Chem. Phys., 24 (5), 966 (1954).

На приводившихся Н. Г. Бахшиевым рисунках все точки хорошо укладываются на теоретические прямые. Как мы неоднократно указывали, существуют другие точки, не укладывающиеся на прямые. Автор их не рассматривает, классифицируя их как результат специфического действия растворителя. Нам кажется недопустимым произвольно исключать из рассмотрения все те точки, которые не укладываются в формулы, когда ставится вопрос о проверке формул экспериментом.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют решить вопрос о том, какое действие является преобладающим: имеется ряд случаев, когда изменяются макрохарактеристики растворителей при малом изменении микрохарактеристик.

Как уже отмечалось, при изменении растворителей изменения спектров следуют за изменением химической природы растворителей и оказываются нечувствительными к сильным изменениям диэлектрической постоянной. Это и ведет к отклонению многих точек от расчетных прямых, предлагаемых Н. Г. Бахшиевым. Например, отклонения точек для спиртов от теоретической прямой связаны не с различными положениями спектров в различных спиртах (спектры во всех спиртах совпадают), а с тем, что диэлектрические постоянные изменяются, а спектры не следуют за этими изменениями и остаются постоянными. В органических кислотах положение то же, что и в спиртах: точки сильно отклоняются опять-таки не из-за особого поведения спектров, а из-за особого поведения диэлектрической постоянной, за которым спектры не следуют. Диэлектрические постоянные кислот не отражают микрополей гидроксильных групп, так как вследствие ассоциации элементарные диполи обращены навстречу друг другу. Также и сильные отклонения точек в метилале и диоксане обусловливаются не особым поведением спектров в этих растворителях: спектры в диоксане и метилале близки к таковым в других эфирах. Причины отклонения точек в диоксане Липперт объяснил именно тем, что в эфирах и в диоксане при одинаковых микрополях различны диэлектрические постоянные.

Особенно показательными являются точки, отклоняющиеся вверх, т. е. точки в таких растворителях, в которых диэлектрическая постоянная высока, а действие на спектры тем не менее слабо, т. е. «действующая» причина есть, а действия нет. В этих случаях отнести отклонения за счет специфического действия среды нельзя.

В докладе Н. Г. Бахшиева не упоминалось о зависимости смешения частоты симметрии спектров от объема молекулы, который входит в соответствующие формулы. Н. Г. Бахшиев из разного хода частоты симметрии спектров у двух разных родственных веществ, молекулы которых мало отличаются по объему, вычисляет различие в объемах и считает этот факт экспериментальным подтверждением теории. Однако, как мы уже указывали, во многих проверенных нами случаях даже очень сильное изменение объема молекулы у родственных соединений (два и более раза) не ведет к изменению зависимости частоты симметрии от растворителя.

Таким образом, опытные данные говорят о том, что микровоздействия, не учитываемые в предлагаемых теориях, оказывают преобладающее влияние.

Возникает другой вопрос: насколько можно при помощи макросвойств растворителей описывать воздействие микрополей? Очевидно, в простейших случаях можно найти простую корреляцию, поскольку макросвойства определяются суммой микросвойств. Однако мы считаем, что когда макросвойства зависят от микросвойств сложным образом, такое описание будет неудовлетворительным.

В заключение отметим, что единство в микровоздействии растворителей на спектры органических веществ, по-видимому, представляет большие возможности для теории, так как позволит с единой точки зрения рассматривать микрокартину взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителей, отвлекаясь от целого ряда частностей, которые делали эту задачу особенно трудной.

Н. Г. Бахшиев. Утверждение В. В. Зелинского о том, что мы не рассматриваем взаимодействия между растворенной молекулой и ее ближайшими соседями, неверно. В нашей теории учитывается универсальное влияние на исследуемую молекулу всей совокупности окружающих ее молекул растворителя (как близко расположенных, так и удаленных). Под универсальными мы понимаем такие взаимодействия, которые имеют место во всех, без исключения, случаях, когда одна молекула попадает в окружение совокупности других, независимо от природы поглощающего или излучающего свет центра, т. е. взаимодействия диэлектрического характера (дипольные, поляризационные и т. д.). В том же случае, если между молекулой растворенного вещества и ее ближайшими соседями, наряду с универсальными, имеют место также взаимодействия другого типа (например, водородная связь, ассоциация и т. д.), то эти виды взаимодействий мы считаем специфическими, поскольку они определяются в каждом конкретном случае индивидуальными свойствами молекул растворенного вещества и молекул растворителя и для целого ряда систем вообще могут не иметь места.

Подразделение воздействий на универсальные и специфические отнюдь не означает, что первые из них мы заведомо считаем сильными, а вторые — слабыми. Известен целый ряд случаев (сильные водородные связи, кислотно-основные взаимодействия), когда специфические взаимодействия, не учитываемые теорией, являются весьма значительными, обусловливая отклонение экспериментальных точек от теоретических прямых, описывающих универсальное влияние среды. Это позволяет отделить специфические взаимодействия от универсальных и исследовать их порознь. Приведенные здесь В. В. Зелинским примеры отступления от теории соответствуют именно тем случаям, когда в растворах заведомо следует ожидать сильных влияний специфического характера (растворы в кислотах и галогенопроизводных углеводородах).

Удовлетворительное количественное согласие теории с очень большим и разнообразным экспериментальным материалом дает основание считать, что во многих случаях специфические взаимодействия между молекулой растворенного вещества и молекулами растворителя либо отсутствуют, либо относительно слабо проявляются во влиянии на положении спектров, т. е. общий характер влияния растворителя на спектры определяется в этих случаях в основном его универсальным действием как физической диэлектрической среды.

В противоположность нашей точке зрения, В. В. Зелинский полагает универсальными индивидуальные микроскопические взаимодействия между рассматриваемой молекулой и ее ближайшими соседями. Мы не можем заниматься здесь критикой эмпирических представлений В. В. Зелинского с тем, чтобы показать их необоснованность и глубокую внутреннюю противоречивость. Это сделано нами в статье, печатающейся в журнале «Оптика и спектроскопия», где показано, что вся совокупность экспериментальных данных, полученных к настоящему времени В. В. Зелинским и его сотрудниками, получает исчерпывающее количественное объяснение именно с точки зрения развиваемой нами теории.

В заключение отметим, что до настоящего времени в работах по влиянию растворителя не производилось учета эффектов универсального характера: в одних случаях это может играть малую роль вследствие резкого преобладания специфических взаимодействий (кислотно-основные взаимодействия, сильные водородные связи и т. д.), в других же возможны недоразумения, связанные с интерпретацией преобладающих универсальных взаимодействий как индивидуальных специфических, что, в частности, имеет место в работах В. В. Зелинского.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. А. БОРГМАН, И. А. ЖМЫРЕВА, В. В. ЗЕЛИНСКИЙ
и В. П. КОЛОБКОВ

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

В работах [1—3] было установлено, что при комнатной температуре у ряда органических соединений выходы флуоресценции $q_{\text{фл}}$ в различных растворителях закономерно связаны с частотами максимумов соответствующих спектров флуоресценции $\nu_{\text{фл}}^{\max}$. В общем случае зависимость $q_{\text{фл}}$ от $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ представляется кривой с двумя ветвями — ветвью возрастающей и ветвью, спадающей с увеличением $\nu_{\text{фл}}^{\max}$.

Было высказано предположение, что дезактивация, вероятность которой повышается с увеличением $\nu_{\text{фл}}^{\max}$, обязана своим происхождением возрастанию вероятности r перехода в метастабильное состояние. Обнаруженное позже [4—6] закономерное увеличение отношения выходов фосфоресценции и флуоресценции $q_{\text{фосф}}/q_{\text{фл}}$ с возрастанием $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ казалось веским подтверждением высказанного предположения. Однако оказалось, что $q_{\text{фосф}}/q_{\text{фл}}$, непосредственно измеренные при —196°, значительно ниже $q_{\text{фосф}}/q_{\text{фл}}$, оцененных по зависимости $q_{\text{фл}}$ от $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ при комнатной температуре [6]. Для разрешения этого противоречия было высказано предположение, что ответственным за дезактивацию лабильного состояния при коротковолновых положениях спектра является не переход в метастабильное состояние, а переход на некоторый промежуточный уровень, с которого с некоторым независящим от положения спектра соотношением вероятностей возможны как переход в метастабильное состояние, так и безызлучательный переход в основное состояние.

Другим возможным объяснением указанного противоречия явилось предположение о возрастании r с температурой (или уменьшением жесткости среды).

Для выяснения действительной картины дезактивации было предпринято настоящее исследование спектральных зависимостей абсолютных выходов люминесценции при —180°. Методика исследования изложена в [7].

Если безызлучательная дезактивация обусловливается переходом возбужденных молекул в метастабильное состояние, то можно ожидать, что при низкой температуре дефицит $q_{\text{фл}}$ восполнится выходом появляющейся фосфоресценции. С другой стороны, при низкой температуре изучение дезактивации значительно упрощается, поскольку зависящее от температуры тушение флуоресценции к — 180°, как правило, прекращается [3].

Изучение спектральных зависимостей выходов люминесценции при низкой температуре было осуществлено путем сопоставления $q_{\text{фл}}$ с соответствующими $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ у родственных соединений с постепенно изменяющимся характером заместителя. Исследование $q_{\text{фл}}$ при комнатной температуре показало, что у родственных соединений действие изменения заместителя на $q_{\text{фл}}$, в основном, определяется соответствующим смещением спектра излучения. Естественно было предположить аналогичную связь и при низкой температуре.

Сопоставление измеренных $q_{\text{фл}}$ с соответствующими $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ у различных рядов родственных соединений приведено на рис. 1 и 2, из которых видно, что у 3- и 3,6-производных фталимида при малых $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ с возрастанием $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ возрастает и $q_{\text{фл}}$. Затем, по достижении некоторой максимальной величины, равной единице у 3,6-производных, $q_{\text{фл}}$ при дальнейшем возрастании $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ закономерно падает. У 3- и 3,6-производных фталимида, а также производных нафтэйродина, падение $q_{\text{фл}}$ выражено резко (минимальные значения отличаются от максимальных в 5 ÷ 14 раз). Таким образом, оказывается, что $q_{\text{фл}}$ и при низкой температуре связаны со спектральными особенностями веществ, и притом не только у производных фталимида, но и у производных нафтэйродина, а по предварительным данным, также и у производных аминобензойных кислот и других соединений. Это позволяет предполагать, что закономерная связь $q_{\text{фл}}$ с $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ при низкой температуре представляет собой достаточно общее явление. При этом оказывается, что специфическое воздействие изменений в характере заместителей на $q_{\text{фл}}$, если эти изменения не очень велики, часто отодвигаются на задний план, на первом плане оказывается влияние заместителей на положение спектров, которое уже и определяет величину $q_{\text{фл}}$. Следует считать, что $q_{\text{фл}}$ в основном определяются формой и взаимным положением энергетических уровней основного и возбужденных электронных состояний.

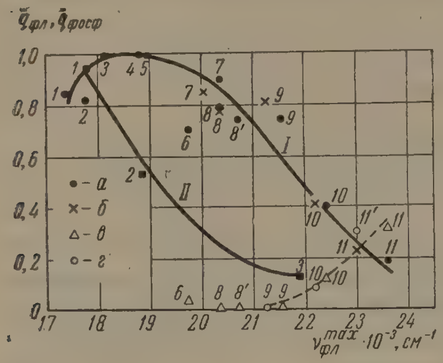


Рис. 1

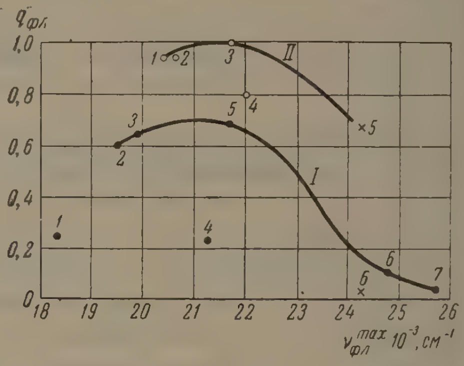


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $q_{\text{фл}}$ (*а*, *б*) и $q_{\text{фосф}}$ (*в*, *г*) от $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ при —180°:

I — 3,6-производные *N*-метилфталимида в этиловом (*а*, *в*) и метиловом (*б*, *г*) спиртах: *1* — 3,6-тетраметилдиамино-, *2* — 3-монометиламино-6-амино-, *3*—3-диметиламино-6-амино-, *4*—3,6-диамино-, *5*—3-диметиламино-6-ацетиламино-, *6*—3-диметиламино-6-метилацетиламино-, *7*—3-метилацетиламино-6-метилацетиламино-, *8*—3-ацетиламино-6-амино-, *9*—3-метилацетиламино-6-амино-, *10*—3,6-диацетиламино-, *11*—3-метилацетиламино-6-ацетиламино-*N*-метилфталимиды (штрихами отмечены номера соответствующих безметильных аналогов);

II — производные нафтэйродина в этиловом спирте: *1*—диметиламино-, *2*—амино-, *3* — ацетиламинонафтэйродины

Рис. 2. Зависимость $q_{\text{фл}}$ от $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ при —180°:

I — 3-производные *N*-метилфталимида в этиловом спирте: *1*—3-дифениламино-, *1*—3-диметиламино-, *3*—3-монометиламино-, *4*—3-гидрокси-, *5*—3-амино-, *6*—3-ацетиламино-, *7*—3-метилацетиламино-*N*-метилфталимиды;

II — 4-производные *N*-метилфталимида в этиловом (*1*—*4*) и метиловом (*5*—*6*) спиртах: *1*—4-дифениламино-, *2*—4-диметиламино-, *3*—4-амино-, *4*—4-гидрокси-, *5*—4-ацетиламино-*N*-метилфталимиды, *6*—4-ацетиламино-*N*-фенилфталимид

У веществ, спектры которых расположены в коротковолновой области и $q_{\text{фл}}$ которых уже снижены относительно максимальных, появляется фосфоресценция. Однако возрастание $q_{\text{фосф}}$ меньше, чем падение $q_{\text{фл}}$, так что выход суммарного излучения $q_{\text{сум. изл}}$ падает.

Отметим, что связь между падением $q_{фл}$ и появлением фосфоресценции наблюдается не только при падении $q_{фл}$ вследствие увеличения $\nu_{фл}^{max}$, но и при падении $q_{фл}$ под влиянием определенных заместителей. Из рис. 1 видно, что у некоторых соединений $q_{фл}$ оказывается меньшим, чем следовало бы при данной $\nu_{фл}^{max}$ по общей зависимости. У всех этих соединений наблюдается фосфоресценция, тогда как у веществ, точки для которых укладываются в зависимость, фосфоресценция имеет место при значительно больших $\nu_{фл}^{max}$.

В случае снижения $q_{фл}$ под влиянием специфически действующих заместителей уменьшение $q_{фл}$ также не компенсируется появлением фосфоресценции, так что суммарный выход снижается.

Характер зависимости $q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$ при $-180°$ указывает на то, что и при низкой температуре причины, вызывающие безызлучательную дезактивацию, различны в коротковолновой и длинноволновой области спектра. В настоящем сообщении мы не касаемся процесса, обусловливающего повышение $q_{фл}$ с $\nu_{фл}^{max}$ при длинноволновых положениях спектра [3]. Основным содержанием сообщения является выяснение механизма процесса, определяющего тушение люминесценции при больших $\nu_{фл}^{max}$. Уменьшение выхода суммарного излучения не может быть отнесено за счет безызлучательной дезактивации метастабильного состояния T. Действительно, для некоторых соединений было показано, что температурное тушение на T прекращается при температуре кипения кислорода [8—13]. В пользу отсутствия тушения на T при $-180°$ говорит также тот факт, что у родственных соединений $\tau_{фосф}$ имеют, как правило, близкие значения, а $q_{фосф}/q_{фл}$ и дефициты $q_{сум.\ изл}$ в то же время изменяются в очень широком диапазоне. Например, у веществ *6*, *10* и *11* из числа 3,6-производных N-метилфталимиды $\tau_{фосф} = 0{,}5 \div 0{,}6$ сек, а дефициты $q_{сум.\ изл.}$, соответственно, равны 0,2 и 0,5. У 4-производных (*5* и *6*) $\tau_{фосф} = 1{,}3$ сек, а дефициты $q_{сум.\ изл.}$, соответственно, 0,25 и 0,94. Чтобы объяснить наблюдающееся различие в дефицитах $q_{сум.\ изл}$ у сравниваемых соединений, приходится предположить, что естественные времена жизни у очень близких соединений очень сильно различаются.

Очевидно, помимо процесса температурной дезактивации лабильного состояния и дезактивации путем перевода в метастабильное состояние, следует признать существование некоторого третьего процесса дезактивации возбужденного состояния, который переводит возбужденные молекулы в основное состояние безызлучательным путем, причем вероятность этого процесса q_1^n возрастает с увеличением $\nu_{фл}^{max}$. В связи с этим возникают следующие вопросы: 1) каков механизм процесса q_1^n? 2) являются ли процессы q_1^n и r независимыми, но с вероятностями, изменяющимися параллельно, или существует связь между q_1^n и r, а если существует, то каково отношение обоих процессов друг к другу? 3) какова роль возрастания $\nu_{фл}^{max}$ в увеличении r? 4) как влияет температура (или жесткость среды) на вероятности обоих процессов?

Согласно Ферстеру [14], безызлучательная дезактивация возбужденного состояния при достаточно больших $\nu_{фл}^{max}$ может происходить вследствие предиссоциации. Естественно предположить, что q_1^n характеризует вероятность предиссоциации *.

В простейшей схеме с тремя уровнями возрастание r с увеличением $\nu_{фл}^{max}$ нельзя объяснить без дополнительных предположений о специальных формах энергетических поверхностей электронных состояний. Поэтому в первую очередь следует рассмотреть возможность объяснения перехода в метастабильное состояние при участии некоторого четвертого промежуточного уровня (рис. 3, *а*).

---

* Против предиссоциации как общей причины безызлучательной дезактивации возбужденных состояний органических молекул может быть выдвинут ряд возражений. Однако здесь мы не имеем возможности остановиться подробно на их рассмотрении.

Естественно предположить, что этот уровень P является тем уровнем, который вводится при рассмотрении предиссоциации. Молекула, попавшая на P с лабильного уровня S', имеет определенную вероятность r перейти в метастабильное состояние T и вероятность $q^n{}_1$ перейти безызлучательным путем в основное состояние S^0. Такая схема естественным образом объясняет связь между изменением тушения люминесценции и изменением $q_{\text{фосф}}$. По мере повышения S' и связанного с этим увеличения $\nu^{\max}_{\text{фл}}$ при более или менее неизмененном положении P точка пересечения S' с P перемещается в область заселенных колебательных уровней возбужденного состояния, что ведет к возрастанию частоты перехода с S' на P, что, в свою очередь, вызывает как повышение частоты перехода с P на S^0, так и с P на T.

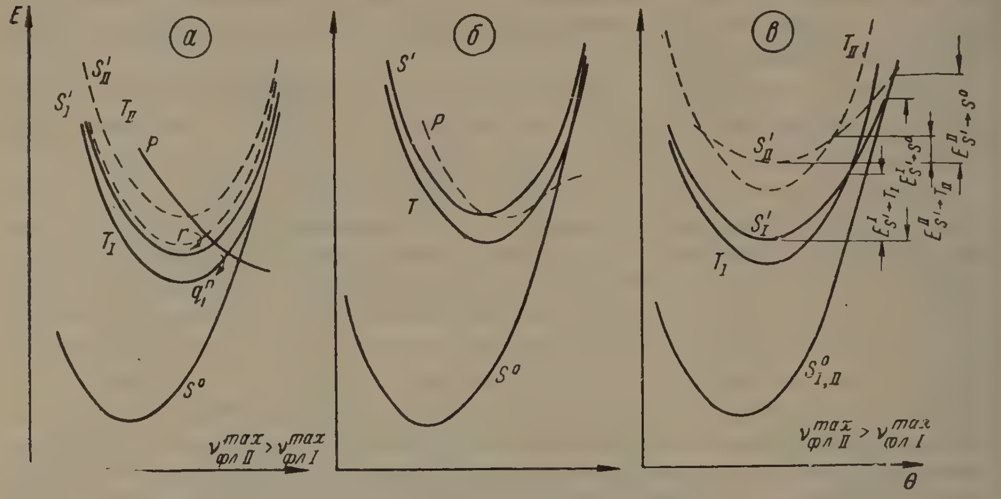


Рис. 3. Схемы потенциальных кривых электронных состояний

Возрастание частоты перехода с S' на P объясняется в этой схеме тем, что изменение высоты S' при более или менее неизменном положении P понижает энергетический барьер, который необходимо преодолеть для того, чтобы достичь точки пересечения энергетических кривых S' и P (рис. 3,*а*). В пользу такого понимания роли высоты возбужденного уровня говорит тот факт, что падение $q_{\text{фл}}$ с возрастанием $\nu^{\max}_{\text{фл}}$ происходит не резко. Частота перехода принимает большие значения только при достаточно больших $\nu^{\max}_{\text{фл}}$. Возможность большой частоты перехода свидетельствует о большой его вероятности в том случае, когда пересечение S' с P происходит вблизи минимума кривой S'. Согласно схеме с промежуточным уровнем, переход из лабильного состояния в метастабильное представляется двуступенчатым процессом, состоящим из переходов с S' на P, и далее — с P на T. Такое представление перехода с лабильного уровня на метастабильный коренным образом отличается от широко распространенного представления об этом процессе как о спонтанном переходе с S' непосредственно на T.

В силу запрета интеркомбинации переход с P на T должен происходить реже, чем переход на S^0. Это согласуется с тем, что дефицит $q_{\text{сум.изл}}$, как правило, больше, чем $q_{\text{фосф}}$. Напротив, с этой точки зрения кажется странным существование в некоторых случаях очень больших $q_{\text{фосф}}$ (например, у кетона Михлера $q_{\text{фосф}} = 0{,}65$).

Схеме с уровнем предиссоциации в качестве промежуточного уровня при переходе в метастабильное состояние противоречит факт тушения флуоресценции галогенами. Как показано в [1, 7, 15], тушение галогенидами заключается в переводе возбужденных молекул в метастабильное состояние. Однако, если переходу на T должен предшествовать переход на P, то именно частота последнего процесса будет определять тушение флуоресценции. Последующий же более или менее вероятный переход на T под влиянием галогенидов не может изменить частоты предшествующего процесса. Добавка галогенидов может только изменить соотношение между q_1^n и r. Это противоречие может быть устранено введением дополнительных предположений относительно формы кривой предиссоциации или заменой предиссоционного уровня некоторым другим *.

Ввиду того что приведенное возражение против предиссоционного уровня, как промежуточного для перехода в метастабильное состояние, нам представляется достаточно веским, а возможные усложнения схемы спорными, мы остановимся здесь еще на одной попытке объяснения наблюдаемых экспериментальных фактов.

Такое объяснение может быть дано, исходя из предположения о том, что одновременно с повышением возбужденного уровня S' происходит все большая деформация энергетической кривой по отношению к ее форме в основном состоянии S^0 — энергетическая кривая становится все более плоской. Тогда при определенном соотношении между изменением высоты S' и деформацией энергетической поверхности S' (рис. 3, *в*) увеличение $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ будет вести к последовательному снижению энергетических барьеров, которые необходимо преодолеть, чтобы достичь пересечения S' с T и S^0. В таком случае при увеличении $\nu_{\text{фл}}^{\max}$ частота перехода возбужденных молекул на T и S^0 будет также увеличиваться. При этом энергетический порог для перехода на T ниже, но в силу запрета интеркомбинации вероятность конверсии с S на T меньше, чем вероятность перехода молекул, достигших пересечения соответствующих энергетических кривых, на S^0. Под действием галогенидов вероятность конверсии увеличивается и в силу меньшего энергетического барьера, переход на T будет происходить с большей частотой, чем у конкурирующего процесса безызлучательной дезактивации (q_1^n). Для объяснения с помощью настоящей схемы симбатного изменения r и q_1^n при введении определенных заместителей достаточно предположить, что эти заместители влияют на форму энергетических кривых так же, как и увеличение $\nu_{\text{фл}}^{\max}$.

Согласно настоящей схеме переход в метастабильное состояние не является спонтанным процессом: для этого перехода необходимо преодоление некоторого энергетического барьера.

В заключение заметим, что соображения, приведенные при обсуждении результатов настоящего исследования, не претендуют на исчерпывающее истолкование наблюдаемых закономерностей, но лишь намечают возможные пути объяснения.

Цитированная литература

1. Зелинский В. В., Емец Н. П., Колобков В. П., Пикулик Л. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 507 (1956).
2. Зелинский В. В., Колобков В. П., Пикулик Л. Г., Оптика и спектроскопия, **1**, 161 (1956).
3. Зелинский В. В., Колобков В. П., Красницкая Н. Д., Оптика и спектроскопия, **6**, 417 (1959).

---

* Согласно схеме, представленной на рис. 3,*б*, P имеет такую форму и положение относительно S', что за время жизни возбужденного состояния возможен многократный переход между P и S' и обратно. В результате галогениды путем увеличения вероятности интеркомбинационного перехода с P на T получают способность воздействовать на частоту переходов с S' на P.

4. Зелинский В. В., Колобков В. П., Докл. АН СССР, **119**, 922 (1958).
5. Голикова Л. Е., Зелинский В. В., Колобков В. П., Оптика и спектроскопия, **5**, 480 (1958).
6. Зелинский В. В., Колобков В. П., Резникова И. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 1269 (1959).
7. Зелинский В. В., Колобков В. П., Оптика и спектроскопия, **1**, 560 (1956).
8. Зелинский В. В., Колобков В. П., Докл. АН СССР, **106**, 1042 (1956).
9. Пятницкий Б. А., Винокурова, Докл. АН СССР, **62**, 57 (1948); **68**, 281 (1949); Докл. АН СССР, **68**, 483 (1949).
10. Зелинский В. В., Колобков В. П., Докл. АН СССР, **101**, 241 (1955).
11. Свешников Б. Я., Петров, Докл. АН СССР, **71**, 461 (1950).
12. McClure, J. Chem. Phys., **17**, 905 (1949).
13. Зиновьева, Докл. АН СССР, **68**, 265 (1949).
14. Förster T., Fluoreszenz organischer Verbindungen.— Göttingen, 1951.
15. Боргман В. А., Жмырева И. А., Зелинский В. В., Колобков В. П., Докл. АН СССР **131**, № 4 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. В. ЗЕЛИНСКИЙ и И. И. РЕЗНИКОВА

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

В работе [1] было показано, что абсолютный квантовый выход флуоресценции $q_{фл}$ при температуре кипения кислорода при небольших изменениях в характере заместителя определяется изменением положения спектра флуоресценции, происходящим при переходе от одного заместителя к другому. Однако некоторые вполне определенные изменения в заместителе приводят к тому, что соединения, содержащие эти заместители. не укладываются в общую зависимость величины абсолютного квантового выхода флуоресценции $q_{фл}$ от частоты максимума спектра флуоресценции $\nu_{фл}^{max}$ при температуре —180°. К числу таких заместителей относятся, например, гидроксигруппа, фенил, нитрогруппа и галогены — йод, бром. Рассмотрим влияние этих групп на величину $q_{фл}$ при температуре —180°.

Из рис. 1 работы [1] видно, что по сравнению с 4-амино-N-метилфталимидом (значение $q_{фл}$ для которого равно 1 и хорошо укладывается на кривую зависимости $q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$, а фосфоресценция полностью отсутствует) у 4-гидрокси-N-метилфталимида при $\nu_{фл}^{max}$, близкой к $\nu_{фл}^{max}$ аминопроизводного, величина $q_{фл}$ заметно ниже. Понижение $q_{фл}$ при замене аминогруппы на оксигруппу наблюдается в еще более резкой степени в ряду 3-производных фталимида. У обоих гидроксипроизводных, в отличие от аминопроизводных, одновременно со снижением $q_{фл}$ обнаруживается фосфоресценция, причем выход фосфоресценции не компенсирует падения $q_{фл}$.

Выход суммарного излучения для соединений, содержащих гидроксигруппу, остается все же ниже, чем для соответствующих аминопроизводных. Дефицит $q_{сум. изм}$ объясняется аномальным увеличением вероятности безызлучательной дезактивации возбужденных молекул q_1^n под влиянием гидроксигруппы.

В одной из предыдущих работ [2] мы указывали на то, что фенил, будучи введенным в люминесцирующую молекулу на место имидного водорода, резко увеличивает величину отношения абсолютных квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции $\delta = q_{фосф}/q_{фл}$, что свидетельствует о возрастании вероятности r перехода в метастабильное состояние.

На примере 4-ацетиламино-N-фенилфталимида отчетливо видно, что фенил на месте имидного водорода также резко увеличивает вероятность q_{1n}. Если у 4-ацетиламино-N-метилфталимида $q_{фл} = 0{,}68$ и $q_{сум. изм.} = 0{,}75$, то у фенилсодержащего производного $q_{фл} = 0{,}03$, а $q_{сум. изм} = 0{,}06$ при одном и том же положении максимума спектра флуоресценции для обоих соединений.

Далее, один и тот же заместитель в разных положениях в молекуле неодинаково влияет на вероятности r и q_1^n. Мы уже отмечали ранее [2], что 3-замещенным производным фталимида свойственна большая вероятность r, чем 4-производным, при одних и тех же значениях $\nu_{фл}^{max}$. В настоящей работе мы хотим подчеркнуть, что влияние изомерии сказывается также и на увеличении вероятности q_1^n. Для этого достаточно сравнить данные по $q_{фл}$ для 3- и 4-гидрокси-N-метилфталимидов или для 3- и 4-ацетиламино-N-метилфталимидов. Так, в случае гидроксизамещенных у 4-производного $q_{фл}$ почти в четыре раза больше, чем у 3-производного, и величина δ в 10 раз меньше, чем у последнего. У 4-ацетиламино-N-метилфталимида $q_{фл}$ в семь раз больше, чем у 3-производного, а величина δ в 20 раз меньше. Из рис. 1 в [1] видно, что и в том случае, когда заместителем является монометилацетильная группа, влияние изомерии сказывается таким же образом; 3-монометилацетиламино-N-метилфталимид обладает большей вероятностью r и вероятностью q_1^n, чем соответствующее 4-производное.

Из всего сказанного следует, что заместители, которые вызывают увеличение вероятности r, вызывают и увеличение вероятности q_1^n.

Из вышесказанного также следует, что при переходе от 4-производных к 3-производным влияние заместителей на вероятность q_1^n резко усиливается. Снижение кривой, выражающей зависимость $q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$ при —180°, для 3-производных по отношению к кривой, выражающей ту же зависимость для 4-производных, может быть объяснено тем, что как вероятность r, так и вероятность q_1^n у 3-производных при любых заместителях выше, чем у 4-производных.

В работе [2] мы на примере нескольких нитропроизводных N-метилфталимида отмечали факт возрастания r под влиянием нитрогруппы. Для проявления тушащего действия нитрогруппы не всегда достаточно одного только присутствия нитрогруппы в молекуле. Липперт [3, 4] указывал, что при достаточно длинноволновом положении спектра флуоресценции появляется флуоресценция и у нитросоединений.

Мы хотим отметить, что при известном усложнении люминесцирующей молекулы тушения флуоресценции может и не происходить, несмотря на то, что положение спектра флуоресценции будет таким же, как у родственных соединений, у которых наблюдается значительное тушение флуоресценции. В случае мета- и пара-нитроанилинов флуоресценция сильно потушена. Так, у мета-изомера $q_{фл} = 0{,}135$ при $\nu_{фл}^{max} = 18300$ см$^{-1}$, а у пара-изомера $q_{фл} = 0{,}05$ при $\nu_{фл}^{max} = 21000$ см$^{-1}$. В то же время у соединения с достаточно сложной структурой заместителя, каковым является 4-диметиламинобензаль-4-нитроанилин, представляющий собой паранитроанилин, в котором водороды аминогруппы заменены на диметиламинобензальный остаток, все свечение представлено почти одной флуоресценцией с достаточно большим выходом. $\nu_{фл}^{max}$ для этого вещества совпадает с $\nu_{фл}^{max}$ для мета-нитроанилина, а $q_{фл}$ составляет 0,86, тогда как у мета-нитроанилина $q_{фл} = 0{,}135$. Очевидно, имеющееся в данном случае удлинение цепочки сопряженных связей в молекуле парализует тушащее действие нитрогруппы.

В работах [5, 6] указывалось, что присутствующий в молекуле тяжелый галоген резко увеличивает вероятность r. Действие йода или брома на $q_{фл}$ резко отличается от действия других заместителей, в частности от такого сильного тушителя флуоресценции, как нитрогруппа. Йод или бром настолько увеличивают вероятность r, что выход у соединений, содержащих эти заместители, резко возрастает. Так, если у 3-ацетиламино-N-метилфталимида $q_{фосф} = 0{,}3$ при $q_{сум.\,изл} = 0{,}4$, то у 3-ацетиламино-6-йод-N-метилфталимида свечение целиком представлено одной лишь фосфоресценцией и $q_{фосф} = 0{,}7$, т. е. возрастает в два раза. В случае

3-ацетиламино-6-бром-N-метилфталимида $q_{\text{фосф}} = 0{,}6$ при $q_{\text{сум. изл}} = 0{,}63$. Таким образом, при введении в молекулу в качестве заместителей йода или брома не только не происходит падения $q_{\text{сум. изл}}$, что наблюдалось в других случаях, а, наоборот, происходит весьма существенное его возрастание. Возрастание $q_{\text{фосф}}$ и $q_{\text{сум. изл}}$ свидетельствует о том, что r под влиянием этих заместителей увеличивается много больше, чем q_1^n. В отличие от действия йода нитрогруппа вызывает очень резкое увеличение вероятности безызлучательной дезактивации возбужденных молекул. Измерения выходов флуоресценции при комнатной температуре не позволили бы увидеть никакой разницы в действии нитрогруппы и йода.

Таким образом, тушение нитрогруппой или фенилом, с одной стороны, и галогенами, с другой, происходит в результате совершенно разных дезактивационных процессов. Так как при комнатной температуре единственным эффектом этих процессов является тушение флуоресценции, то выводы, сделанные на основании данных о выходах флуоресценции, полученных при комнатной температуре, могут привести к совершенно неправильным заключениям.

Цитированная литература

1. Боргман В. А., Жмырева И. А., Зелинский В. В., Колобков В. П., см. настоящий номер журнала, стр. 601.
2. Зелинский В. В., Колобков В. П., Резникова И. И., Докл. АН СССР, **121**, 315 (1958).
3. Lippert E., Z. phys. Chem. N. F., **2**, 328 (1954).
4. Lippert E., Z. Elektrochem., **61**, 962 (1957).
5. Ермолаев В. Л., Свиташов К. К., Оптика и спектроскопия, **7**, 664 (1959).
6. Gilmore E. H., Gibson G. E., McClure D. S., J. Chem. Phys., **20**, № 5, 829 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. А. КРАВЦОВ

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРОФИЛЛА И ФЕОФИТИНА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В литературе имеются только отрывочные данные о свечении растворов хлорофилла при низких температурах. Цшейле и Гаррис [1] измерили изменение интенсивности люминесценции хлорофилла в главном максимуме в пределах температур +28°÷ —62°. Спектры люминесценции хлорофилла при низких температурах почти не изучены [2]. Спектры поглощения при низких температурах изучались в [3—5]. Полученные результаты относятся к смесям растворителей.

В данной работе исследовано влияние температуры (+20÷—100°) на спектры люминесценции и красную полосу поглощения растворов хлорофилла *a* и феофитина *a*, а также на их относительный выход люминесценции. В качестве растворителей взяты изобутанол и петролейный эфир, допускающие замораживание до низких температур без потери прозрачности и существенно различающихся по своим физическим свойствам.

При измерении спектров поглощения и люминесценции (а также выхода) кварцевые кюветы помещали в верхней части медного стержня, нижний конец которого опускался в сосуд с жидким воздухом. Верхняя часть стержня с кюветой находилась внутри специальной камеры с двойными стенками и двойными кварцевыми окошками. Пространство между стенками камеры и между внутренней стенкой и стержнем с кюветой осушалось селикагелем. Устройство камеры позволяло в любое время контролировать прозрачность раствора и окошек. Наружные кварцевые окошки обогревались небольшой спиралью из тонкой нихромовой проволоки, по которой пропускался электрический ток. Камеры тщательно герметизированы. Температура измерялась термопарой, погруженной в раствор на уровне светового пучка. Данная аппаратура позволяла проводить охлаждение растворов до —110°.

Измерение спектров люминесценции производилось на монохроматоре УМ-2; приемником излучения был фотоумножитель ФЭУ-22 с усилителем постоянного тока с электрометрической лампой 2Э2П. Люминесценция возбуждалась лампой СВДШ-250 или СВД-120 через светофильтры УФС-4 и раствор медного купороса. Лампа СВД-120 питалась от феррорезонансного стабилизатора, и ее световой поток контролировался фотоэлементом СЦВ-6, помещенным на пути пучка света после его прохождения через кювету. При измерении спектров люминесценции концентрация хлорофилла и феофитина подбиралась так, чтобы поглощалось от 3 до 10 % световой энергии возбуждающего потока при длине волны 365 mμ. Искажения из-за реабсорбции были невелики благодаря небольшой концентрации раствора и возбуждению тонкого наружного слоя раствора.

При измерении зависимости выхода от температуры концентрации хлорофилла и феофитина были в 5÷10 раз большими. В исследованном интервале температур контуры полос люминесценции хлорофилла и феофитина почти не изменялись; поэтому относительный выход определялся по изменению интенсивности главной полосы люминесценции. При этом щель монохроматора расширялась примерно до полуширины полос (200÷÷250 см$^{-1}$). Поглощение в области 365 mμ для хлорофилла *a* и феофитина *a* ри изменении температур от $+25^\circ$ до -100° оставалось в достаточной тепени постоянным ($2 \div 5\%$). Постоянство поглощенной энергии дополнительно контролировалось на спектрофотометре СФ-4 при той же длине олны — 365 mμ. Спектры поглощения хлорофилла и феофитина при понижении температуры измерялись на спектрофотометре СФ-4, приспособленном для измерений при низких температурах.

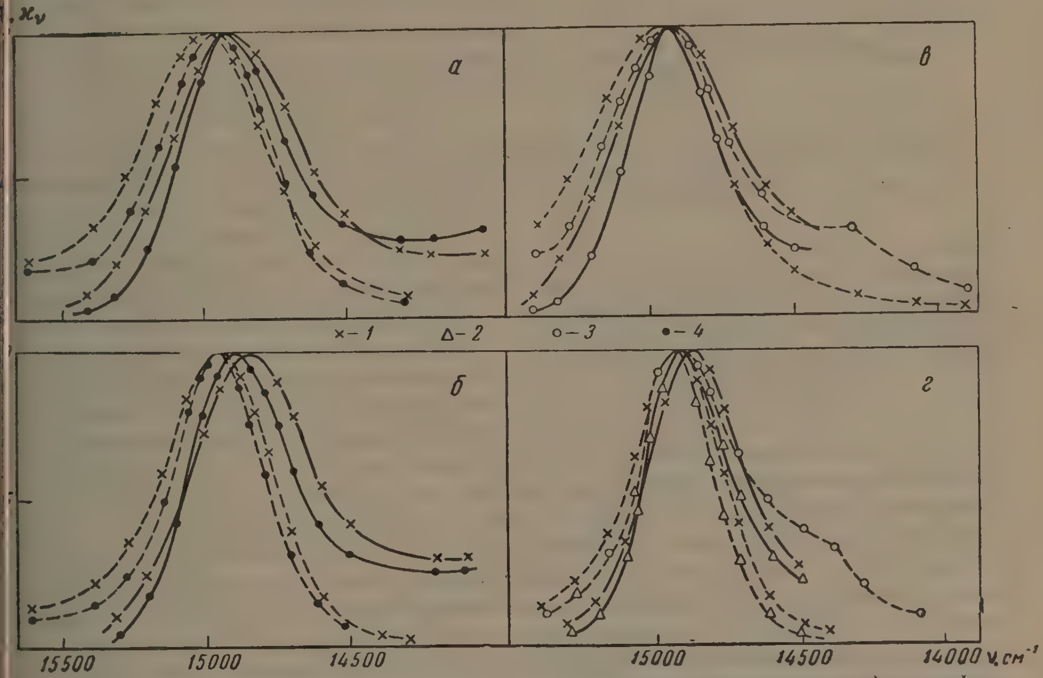


Рис. 1. Спектры поглощения (пунктир) и люминесценции (сплошные линии) хлорофилла *а* (*а*, *в*) и феофитина *а* (*б*, *г*) в изобутаноле (*а*, *б*) и петролейном эфире (*в*, *г*) при комнатной и низких температурах: *1*) $+25^\circ$; *2*) -40°; *3*) -70°; *4*) -90°

Контуры красных полос поглощения и главных полос люминесценции хлорофилла *а* и феофитина *а* в изобутаноле и петролейном эфире даны на рис. 1: при понижении температуры как полоса поглощения, так и полоса люминесценции сужаются и перемещаются навстречу друг другу; для хлорофилла *а* более заметно смещается максимум поглощения, а для феофитина *а* — максимум люминесценции. В петролейном эфире при температурах ниже -60° для хлорофилла *а* и феофитина *а* наблюдается образование заметного выступа на длинноволновой стороне полосы поглощения примерно в области $14200 \div 14300$ см$^{-1}$ (700 mμ). При понижении температуры длинноволновая сторона полосы поглощения феофитина *а* в петролейном эфире сначала идет круче (на рис. 1, *г* дано только для -40°), а затем при -70° выделяется резкий выступ. Для хлорофилла *а* в петролейном эфире более крутого хода длинноволновой полосы поглощения не наблюдается при -25°, и при -40°. Резкий выступ возникает при -70°.

Наблюдаемое температурное смещение полос поглощения и люминесценции хлорофилла и феофитина подобно смещению спектральных полос у фталимидов [6]. В указанной работе смещение полос объясняется изменением вероятности переходов, возникающим вследствие изменения взаимодействия люминесцирующей молекулы с растворителем. Если исходить из модели одномерного гармонического осциллятора, на основе которого обычно рассчитывают контур полосы [7], то сближение полос поглощения и люминесценции при понижении температуры можно объяснить уменьшением расстояния Δr между положениями равновесия в возбужденном и основном состояниях.

Фрид и Сансьер [3] получили спектры поглощения хлорофиллов *a* и *b* в смеси растворителей при температурах до —193°. При низких температурах наблюдалось смещение полос поглощения, в том числе и красной полосы, в длинноволновую область. Первоначально авторы объясняли это изомеризацией хлорофилла, но затем предположили, что при понижении температуры происходит сольватация хлорофилла [4, 8, 9] или образование комплексов с водой [10].

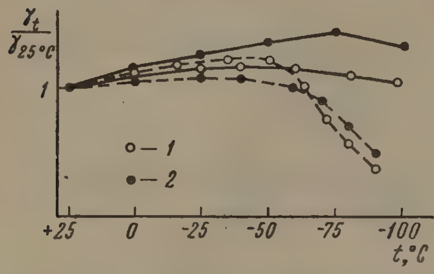


Рис. 2. Изменение относительного выхода феофитина *a* (*1*) и хлорофилла *a* (*2*) в изобутаноле (сплошные линии) и петролейном эфире (пунктир) при понижении температуры

Стрейн [11] предполагал, что эффекты, наблюдаемые Фридом и Сансьером, обусловлены образованием коллоидных частиц. Учитывая, что эти эффекты обратимы, Рабинович [5] возражает против гипотезы Стрейна, считая маловероятным, чтобы фазовые превращения были обратимы.

Хорошо известно, что всякая агрегация молекул хлорофилла приводит почти к полному исчезновению люминесценции. В связи с этим было измерено изменение относительного выхода хлорофилла *a* и феофитина *a* в изобутаноле и петролейном эфире. На рис. 2 приведены значения выхода (точность измерений 10—15%). С понижением температуры до —100° относительный выход хлорофилла *a* растет в изобутаноле, т. е. хлорофилл *a* ведет себя, как большинство красителей. Относительный выход феофитина *a* в изобутаноле с понижением температуры остается почти постоянным. В петролейном эфире относительный выход хлорофилла *a* и феофитина *a* с понижением температуры до —50÷—60° немного увеличивается, а дальнейшее снижение температуры приводит к резкому падению относительного выхода.

Изменения, которые имеют место с понижением температуры в спектрах поглощения и люминесценции хлорофилла *a* и феофитина *a* в изобутаноле и петролейном эфире, а также изменения относительного выхода обратимы.

Сопоставление полученных результатов, а именно: падение относительного квантового выхода хлорофилла *a* и феофитина *a* в петролейном эфире при температуре —60÷—70° и наблюдаемое при этом образование выступа на длинноволновой стороне красной полосы поглощения этих же веществ в этом же растворителе позволяет утверждать, что в петролейном эфире при этих температурах начинают образовываться какие-то агрегаты молекул хлорофилла *a* и феофитина *a*. Новое соединение обладает своим спектром поглощения и не люминесцирует.

В заключение приношу глубокую благодарность Б. И. Степанову и Л. Г. Пикулику за ценные советы.

Институт физики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Zscheile F. P., Harris D. G., J. Phys. Chem., 47, 623 (1943).
2. Кравцов Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 78 (1959).
3. Freed S., Sancier K. M., Science, 114, 275 (1951).
4. Freed S., Sancier K. M., Science, 116, 175 (1952).
5. Рабинович Е., Фотосинтез, т. 3.— ИЛ, 1959.
6. Пикулик Л. Г., Соломахо М. А. Оптика и спектроскопия, 8, 338 (1960).
7. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.— АН БССР, 1955.
8. Freed S., Sancier K. M., Science, 117, 655 (1953).
9. Freed S., Science, 125, 1248 (1957).
10. Freed S., Sancier K. M., J. Amer. Chem. Soc., 76, 198 (1954).
11. Strain H. H., Science, 116, 174 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. П. ИВАНОВ

О КВАНТОВОМ ВЫХОДЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ХЛОРОФИЛЛА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Изучение квантового выхода люминесценции хлорофилла связано с трудностями, обусловленными как сложностью измерения квантового выхода вообще, так и спецификой объекта. Хлорофилл нестоек, быстро разлагается на свету и вступает во взаимодействие с окружающими веществами. Большие ошибки происходят из-за реабсорбции, которая у хлорофилла особенно сильна. Вероятно, поэтому до последнего времени не было надежных данных по квантовому выходу люминесценции хлорофилла.

До 50-х годов существовало мнение, что квантовый выход хлорофилла не более 10% [1]. В 1952 г. появилась работа Ферстера и Ливингстона [2], которые нашли, что максимальный квантовый выход равен 24 ÷ 26% (для некоторых растворителей). Из последних работ отметим статью Латимера, Баннистера и Рабиновича [3]. Используя специальную интегральную сферу, авторы нашли, что квантовый выход на 40% больше, чем у Ферстера и Ливингстона. Ошибочность предыдущих результатов объясняется несовершенством аппаратуры. Позднейшие расчеты квантового выхода по результатам исследования длительности возбужденного состояния хлорофилла и интегрального поглощения [4] подтвердили найденное высокое значение квантового выхода.

В связи с этим было интересно определить квантовый выход при помощи другой методики и посмотреть, как он изменяется при переходе от одного растворителя к другому. Выход исследовался при обычных условиях: препарат при комнатной температуре находится в контакте с атмосферным воздухом, так что в растворах всегда присутствуют полярные примеси. Наблюдения Ливингстона [5] показывают, что растворы хлорофилла в очищенных неполярных растворителях не люминесцируют, а присутствие следов полярной примеси (воды, спиртов) достаточно для появления люминесценции.

Для определения квантового выхода измерялись спектры люминесценции препарата и эталона с известным квантовым выходом при одинаковых поглощениях возбуждающего света. По отношению площадей полос определялся квантовый выход.

Спектры люминесценции получены на монохроматоре УМ-2. Приемником энергии служил фотоэлектронный умножитель ФЭУ-22 с усилителем постоянного тока. Чувствительность установки достаточна для получения спектров как эталона — 3-аминофталимида, так и хлорофилла. Источником освещения служили ртутные лампы СВДШ-250 и СВД-120. Тепловым фильтром был насыщенный раствор медного купороса, одновременно срезающий красную область спектра ртути. Возбуждение люминесценции обычно проводилось линией 365 mμ через стандартные светофильтры для выделения ртутных линий. Держатель кюветы с диафрагмами на входе и выходе закреплялся в положении, соответствующем минимальной реабсорбции люминесценции, попадающей в монохроматор. Для измерения квантового выхода методом сравнения необходимо, чтобы люминесцирующий эталон и измеряемый образец поглощали одинаковое количество падающей радиации. Для контроля за люминесцирующей кюветой ставился фильтр, аналогичный фильтру на возбуждении, и фотоэлемент СЦВ-6 с подключенным к нему мультифлексгальванометром. Чувствительность фотоэлемента [6] практически постоянна в рабочей области. Фильтр перед фотоэлементом служит для разделения люминесценции и возбуждающего света, прошедшего через кювету с люминесцирующим раствором или с чистым растворителем. Мультифлексгальванометр регистрировал величину поглощаемого света и одновременно контролировал интенсивность и стабильность источника возбуждения. Работа установки стабильна, одни и те же растворы 3-аминофталимида, промеренные через 15—20 минут, давали практически совпадающие результаты. К недостаткам метода надо отнести большую разницу в положении спектров люминесценции 3-аминофталимида и хлорофилла, что вносит дополнительную ошибку при измерении выхода.

В качестве препарата использовался хлорофилл *a*, дважды хроматографированный на сахаре. Хлорофилл переводился в этиловый эфир, раствор испарялся под вакуумом при пониженной температуре. Сухой хлорофилл растворялся в заданном растворителе, подвергнутом специальной очистке. Квантовый выход люминесценции растворов измерялся при различных концентрациях хлорофилла в пределах $(1 \div 6) \cdot 10^{-6}$ моль $л^{-1}$. Поправка на реабсорбцию составляла не более 5%. Эталоном служил раствор 3-аминофталимида в этиловом спирте, квантовый выход которого, по измерениям Аленцева, равен 60%.

Съемка спектров 3-аминофталимида и хлорофилла проходила в одинаковых условиях и занимала $5 \div 6$ мин. Квантовый выход при возбуждении длиной волны 365 mμ с точностью до $2 \div 3$% совпадает с выходом при возбуждении линией 405 mμ.

Известно, что при облучении хлорофилл выцветает, люминесценция растворов уменьшается по-разному в различных растворителях. Специальная проверка скорости выцветания растворов хлорофилла была необходима для получения надежных результатов. После облучения препаратов нефильтрованным светом криптон-ксеноновой лампы ГСВД-120 наблюдались изменения люминесценции и спектров поглощения. Проверка показала, что наиболее быстро хлорофилл выцветает в четыреххлористом углероде, метаноле, октане, нонане, наиболее медленно — в этиловом эфире, этаноле и петролейном эфире. Полученные результаты помогли исправить неточности при измерении квантовых выходов быстро разрушающихся препаратов. В этом случае в качестве эталона использовался раствор хлорофилла в этаноле, а люминесценция измерялась интегрально (при достаточно широких щелях монохроматора). Определение выхода таким методом занимало 1—2 мин.

Выход хлорофилла измерен для 23 растворителей. По приблизительным подсчетам, точность наших измерений составляла $10 \div 15$%. Полученные результаты приведены ниже (стр. 615). Большинство данных является усреднением по результатам четырех серий опытов.

Как видим, в подавляющем большинстве растворителей различных химических групп выход составляет 30—33%. Такое постоянство выхода противоречит некоторым предварительным результатам ряда работ [7—10]. Правда, авторы измеряли не величину квантового выхода, а начальные интенсивности люминесценции, что лишь в некоторой степени может служить мерой относительного квантового выхода. Авторы [7—9] утверждают, что существует большое различие в начальной интенсивности люминесценции. Например, по [7], интенсивность люминесценции хлорофилла в этиловом эфире вдвое слабее, чем в бензоле, и втрое слабее, чем в ацетоне. Такие же резкие различия в интенсивностях люминесценции наблюдаются и для других растворителей. Приведенные результаты можно объяснить тем, что в разных растворителях происходит неодинаковое

Квантовый выход люминесценции хлорофилла в различных растворителях

Вещество	γ, %
I. Предельные углеводороды и их производные	
Гексан	31
Октан	32
Нонан	32
Четыреххлористый углерод	25
Петролейный эфир	31
II. Спирты	
Метиловый	30
Этиловый	32
Пропиловый	32
Бутиловый	32
Изобутиловый	31
Изоамиловый	32
Диацетоновый	33
III. Эфиры	
Этиловый	29
Ацетоуксусный	30
IV. Кислоты	
Уксусная	27
V. Кетоны	
Ацетон	33
VI. Ароматические углеводороды и их производные	
Бензол	30
о-ксилол	32
м-ксилол	31
Толуол	31
Хлорбензол	26
VII. Гетероциклические соединения	
Диоксан	31
Пиридин	31

поглощение хлорофиллом возбуждающего света. Это становится очевидным из рассмотрения данных по спектрам поглощения хлорофилла в различных растворителях. При одинаковой концентрации хлорофилла полосы поглощения заметно отличаются, причем наибольшее различие наблюдается на хвостах полос, т. е. именно там, где обычно происходит поглощение возбуждающего света.

Наши данные свидетельствуют о том, что в первом приближении характер растворителя не сказывается на квантовом выходе, по крайней мере, для очень свежих растворов, незначительного времени облучения и низких концентраций хлорофилла.

В заключение приношу глубокую благодарность Б. И. Степанову за руководство работой, а также П. А. Науменкову за помощь при проведении некоторых измерений.

Институт физики
Академи наук БССР

Цитированная литература

1. Prins J. A., Nature, **134**, 457 (1934).
2. Förster L. S., Livingston R., J. Chem. Phys., **20**, 1315 (1952).
3. Latimer P., Bannister T. T., Rabinowith E., Science, **124**, № 3222, 585 (1956).
4. Brody V., Rabinowith E., Science, **125**, № 3247, 155 (1957).
5. Livingston R., Watson W. F., McArdl J., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1542 (1949).
6. Лукьянов С. Ю., Фотоэлементы.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
7. Zscheile F. P., Harris D. G., J. Phys. Chem., **47**, 623 (1943).
8. Albers V. M., Knorr H. V., Phys. Rev., **46**, 336 (1934).
9. Knorr H. V., Albers V. M., Cold Spring Harbor Simposia Quant Biol., **3**, 98 (1935).
10. Рабинович Е., Фотосинтез, т. II.— ИЛ, М., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Р. В. ЕФРЕМОВА

ОБ АГРЕГАЦИИ МОЛЕКУЛ ХЛОРОФИЛЛА И ХЛОРОФИЛЛИДА

Вопрос о состоянии хлорофилла в листьях растений является существенным вопросом проблемы фотосинтеза. Существуют гипотезы о связи хлорофилла с белками, а также о коллоидном состоянии хлорофилла в листе. В связи с этим представляет интерес изучение агрегации молекул хлорофилла и его производных.

Обычно предполагают, что хлорофилл в органических растворителях не проявляет способности к димеризации. Растворы хлорофилла в пределах концентраций $10^{-6} \div 10^{-4}$ моль л$^{-1}$ не дают отклонений от закона Бугера [1]. В работах [2—5], однако, указывается, что в неполярных растворителях в отсутствие полярных молекул хлорофилл димеризован. Известно также, что хлорофилл полимеризован в коллоидных растворах и твердом состоянии [6—8].

В настоящей работе проведено исследование спектров поглощения и люминесценции растворов хлорофилла и хлорофиллида с целью выяснения способности этих молекул агрегировать.

Спектры поглощения получены на спектрофотометре СФ-5, спектры люминесценции — на монохроматоре УМ-2 с фотоумножителем ФЭУ-22 и усилителем постоянного тока.

Спектры растворов хлорофилла и хлорофиллида исследованы в некоторых растворителях при разных концентрациях пигмента, а также в некоторых бинарных смесях растворителей. Концентрация растворов изменялась в пределах $10^{-7} \div 10^{-3}$ моль л$^{-1}$. При исследовании растворов производился контроль влияния температуры и pH среды на спектры.

Присутствие воды в спиртовом растворе хлорофилла способствует агрегации пигмента. Небольшое количество воды приводит к димеризации молекул хлорофилла; по мере увеличения процентного содержания воды в растворе образуются полимеры более высокого порядка. При этом уменьшается поглощательная и люминесцентная способность раствора.

На рис. 1 даны спектры поглощения и люминесценции раствора хлорофилла a в этаноле ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ моль л$^{-1}$) с различным содержанием воды. Наличие в данном растворе 20% воды приводит к сдвигу максимума поглощения с 666 до 668 mμ. Дальнейшее увеличение процентного содержания воды (55%) приводит к сильному размытию полосы и сдвигу максимума поглощения в сторону длинных волн до 672 mμ, спектр становится при этом характерным для коллоидов. Кривые спектров поглощения, соответствующие растворам с содержанием воды до 30%, имеют общие точки при 647 и 676 mμ. Наличие хотя бы одной из этих точек указывает на присутствие в растворах комплексов двух типов. Естественно предположить, что эти кривые соответствуют содержащимся в растворе мономерам и димерам хлорофилла. Из рис. 1 видно, что максимум спектра поглощения димера хлорофилла лежит около 668 mμ. Люминесцируют только те растворы, спектры поглощения которых имеют общую точку. Люминесценция этих растворов уменьшается по мере увеличения содержания воды в растворе. Максимум спектра люминесценции сохраняет положение при 671 mμ. Отсутствие сдвига постоянно уменьшающегося максимума спектра люминесценции показывает, что люминесцирует лишь мономерная форма пигмента.

Нагревание до +40° раствора хлорофилла с максимумом поглощения при 668 mμ (20% воды) приводит к сдвигу максимума до 666 mμ, что указывает на превращение димера в мономер. Картина агрегации хлорофилла согласуется с данными работы Евстигнеева [5].

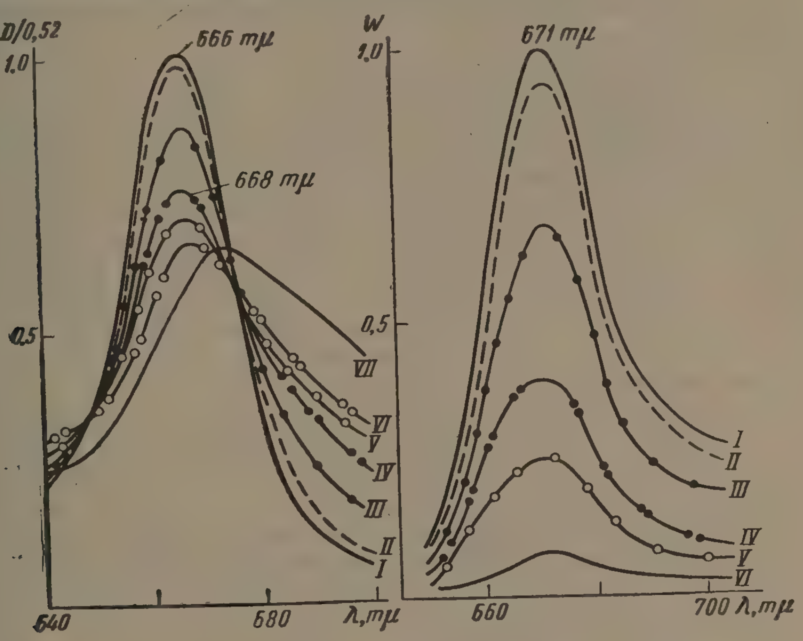


Рис. 1. Спектры поглощения D и люминесценции W хлорофилла a в смеси этанол—вода при разном содержании воды ($C=5\cdot10^{-6}$ моль л$^{-1}$): I — хлорофилл a в этаноле; II — 12% воды; III — 16%; IV — 20%; V — 25% воды; VI — 30%; VII — 55%

На процесс агрегации хлорофилла в бинарной смеси влияет концентрация хлорофилла. В более концентрированных растворах образование комплексов происходит при меньшем содержании воды. При концентрации $2\cdot10^{-5}$ моль л$^{-1}$ наличие в растворе 8% воды достаточно для появления димеров. Картина агрегации хлорофилла повторяется в бинарной смеси ацетон — вода.

Путем увеличения концентрации раствора димеризовать хлорофилл в этаноле, изобутаноле, ацетоне и эфире не удалось. Растворы хлорофилла в этих растворителях в пределах концентраций $10^{-7}\div10^{-3}$ моль л$^{-1}$ не дают отклонений от закона Бугера; контур полосы не изменяется.

Процесс агрегации молекул красителя существенно зависит от природы красителя и природы растворителя. Молекула хлорофиллида гидрофильна и отличается от молекулы хлорофилла замещением липофильного остатка $C_{20}H_{39}$ водородом. Водная среда, в которой обычно находится хлорофиллид, наиболее благоприятна для агрегации молекул.

Для выяснения состояния хлорофиллида в растворах проведено систематическое исследование влияния концентрации на спектры поглощения и люминесценции хлорофиллида a в воде при разных концентрациях (рис. 2). Концентрационный эффект можно объяснить агрегацией молекул хлорофиллида. Существование общей точки пересечения кривых поглощения, соответствующих растворам концентраций $(1,6\div6,4)\cdot\cdot10^{-6}$ моль л$^{-1}$ указывает на содержание в растворе двух типов молекул. Первый максимум (около 630 mμ) можно приписать мономерной форме хлорофиллида, второй (около 652 mμ) — димерной. Кривые, соответ-

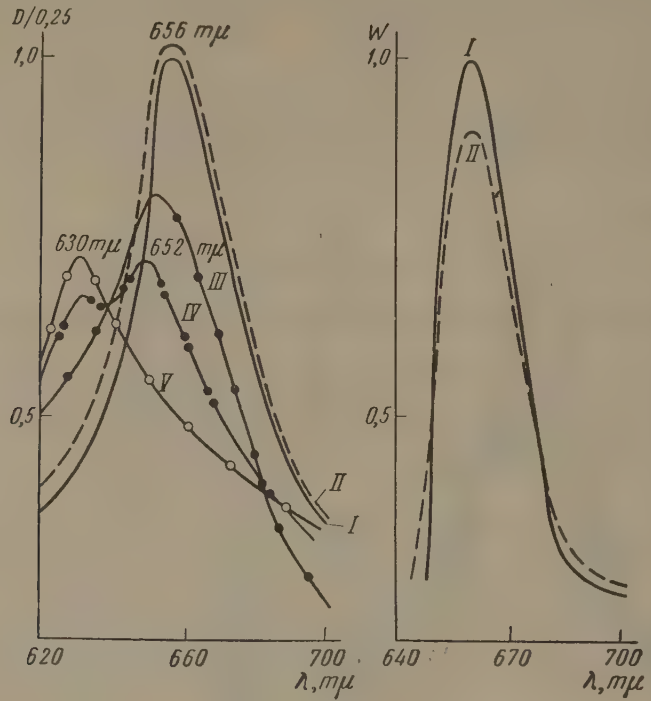


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для хлорофиллида *a* в воде при разных его концентрациях (моль $л^{-1}$): *I* — $2{,}4 \cdot 10^{-5}$; *II* — $1{,}2 \cdot 10^{-5}$; *III* — $6{,}4 \cdot 10^{-6}$; *IV* — $3{,}2 \cdot 10^{-6}$; *V* — $1{,}6 \cdot 10^{-6}$

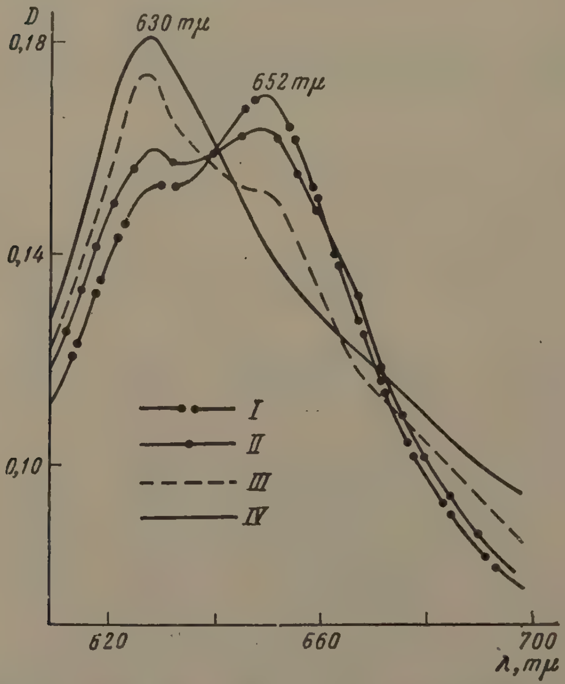


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для хлорофиллида *a* в смеси вода—этанол ($C = 3 \cdot 10^{-6}$ моль $л^{-1}$): *I* — хлорофиллид *a* в воде; *II* — 4% этанола; *III* — 10%; *IV* — 15%

ствующие растворам с концентрацией порядка 10^{-5} моль $л^{-1}$, свидетельствуют о более высокой степени агрегации. В отличие от хлорофилла хлорофиллид люминесцирует и в агрегированной форме.

Концентрационная зависимость спектров хлорофиллида показывает, что хлорофиллид только при концентрациях порядка $10^{-6} \div 10^{-7}$ моль $л^{-1}$ находится в мономерной форме. По мере повышения концентрации происходит димеризация, затем дальнейшая полимеризация молекул вплоть до образования коллоидных частиц, которые теряют способность люминесцировать.

Изменение спектров хлорофиллида в зависимости от концентрации не может быть приписано влиянию кислотности среды. В интервале измеряемых концентраций хлорофиллида pH растворов менялось от 7,2 до 11, для снижения pH в концентрированный раствор хлорофиллида вводилась кислота; форма спектров при этом не изменялась.

Для хлорофиллида в бинарной смеси вода — этанол изменение соотношения между водой и этанолом приводит к таким же спектральным картинам, какие наблюдаются при изменении концентрации хлорофиллида (рис. 3). Максимум, соответствующий димерам (652 mμ), постепенно падает с увеличением содержания этанола; при наличии в смеси 15% этанола проявляется только максимум, соответствующий мономерной форме (630 mmμ). Полярная молекула этанола препятствует агрегации хлорофиллида и разрушает его димеры.

При повышении температуры раствора хлорофиллида до 50° спектр становится похожим на спектр раствора меньшей концентрации. Повышение температуры приводит к диссоциации молекул хлорофиллида.

Следует отметить, что смещение максимума хлорофиллида при переходе от мономерной формы к димерной равно 22 mμ, в то время как в хлорофилле оно равно всего 2 mμ. Возможно, это свидетельствует о разной природе агрегатов хлорофилла и хлорофиллида.

В заключение выражаю благодарность Б. И. Степанову за руководство работой.

Институт физики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Рабинович Е., Фотосинтез, т. II.— ИЛ, М., 1953.
2. Livingston R., Watson W. F., McArdle I., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1542 (1949).
3. Красновский А. А., Кособуцкая Л. М., Докл. АН СССР, **85**, 177 (1952).
4. Красновский А. А., Кособуцкая Л. М., Войновская К. К., Докл. АН СССР, **85**, 389 (1952).
5. Евстигнеев В. Б., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 74 (1959).
6. Ивановский Д. И., Ber. Dtsch. bot. Ges., **25**, 416 (1907).
7. Hubert B., Rec. trav. botan. neerland., **32**, 323 (1935).
8. Wakkil J., G. Proc. Acad. sci. Amsterdam., **38**, 1082 (1935).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Р. И. ПЕРСОНОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПЕРИЛЕНА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В настоящем сообщении изложены некоторые результаты исследования резких спектров пятиядерного ароматического углеводорода — перилена при 77°К. Для получения квазилинейных спектров поглощения и флуоресценции перилена был применен метод замороженных кристаллических *н*-парафиновых растворов, разработанный Э. В. Шпольским и сотрудниками [1—6].

Квазилинейный спектр флуоресценции перилена в *н*-гексане при 77°К впервые был получен Боуэном и Броклехерстом [7]. Они нашли максимумы 16 главных полос, но никакому дальнейшему анализу полученный спектр не подвергался. Между тем вибрационный анализ таких резких спектров в данном случае особенно интересен, так как получение спектров комбинационного рассеяния перилена затрудняется сильной флуоресценцией в видимой области. Изучение спектров перилена представляет интерес и с практической точки зрения. Перилен, наряду с другими ароматическими углеводородами, встречается в продуктах пиролиза органического вещества (саже, дегте, смолах), а иногда и в естественных продуктах (например, в нефтях [8] и битумах [9]), и полученные спектральные данные могут быть использованы в аналитических целях.

1. Изучена длинноволновая область спектров поглощения замороженных при 77° К растворов перилена в этиловом спирте и *н*-парафинах от гексана до нонана. Длинноволновая область поглощения растворов перилена начинается около 4400 Å и простирается в сторону коротких волн примерно на 700 Å. В спектре поглощения спиртового раствора отчетливо различаются группы полос, отстоящие друг от друга примерно на 1330 см$^{-1}$. Сравнительно широкие (100÷150 см$^{-1}$) полосы поглощения перилена в спирте (рис. 1, *а*) разрешаются в гексане в группы узких полос линий шириной порядка 10 см$^{-1}$ (рис. 1, *б*). В других *н*-парафинах спектры повторяют спектр раствора в гексане, т. е. состоят из узких полос — линий с теми же интервалами частот, но при переходе к гептану, октану и нонану линии несколько размываются, а весь спектр в целом смещается в сторону коротких волн примерно на 40, 75, 110 см$^{-1}$ соответственно по сравнению со спектром в гексане.

2. Исследованы спектры флуоресценции перилена при 77° К в кристаллическом состоянии, в этиловом спирте и в *н*-парафинах от гексана до нонана. В кристаллическом состоянии перилен имеет яркую оранжево-красную флуоресценцию, лежащую за 6000 Å. Спектр его диффузен и сильно смещен в сторону длинных волн по сравнению со спектрами растворов (рис. 2, *а*). В растворах флуоресценция становится сине-голубой. Спектр флуоресценции спиртового раствора состоит из четырех групп полос. В каждой группе различаются по три полосы шириной 100—150 см$^{-1}$ (рис. 2, *б*) (как и в случае спектров поглощения расстояния между группами полос составляют примерно 1330 см$^{-1}$).

Существенно другая картина получается при использовании в качестве растворителей *н*-парафинов. Диффузные полосы флуоресценции спиртового раствора перилена в гексане разрешаются в группы линий ши-

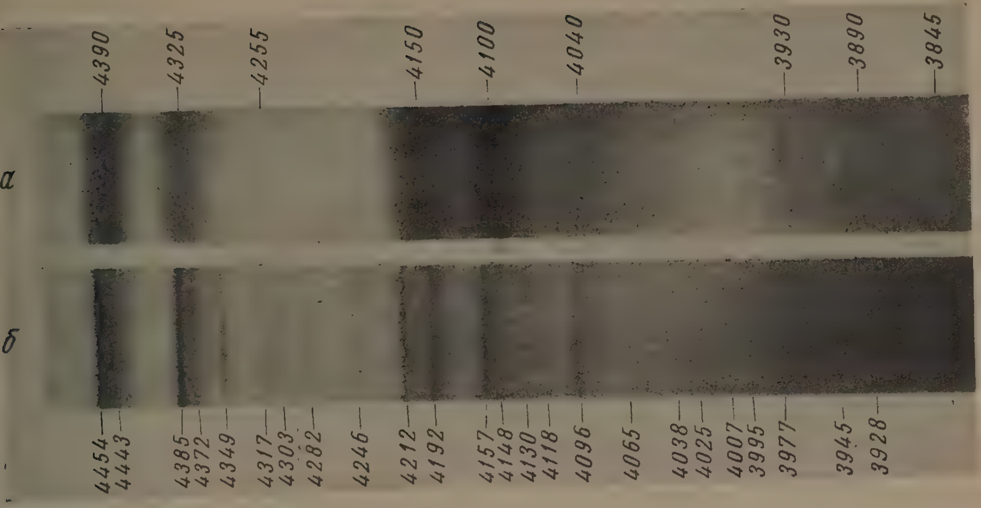


Рис. 1. Спектры поглощения перилена при 77°К: *а* — в этиловом спирте, *б* — в *н*-гексане. Спектрограф Фюсса (дисперсия 42 Å мм$^{-1}$ у 4500 Å)

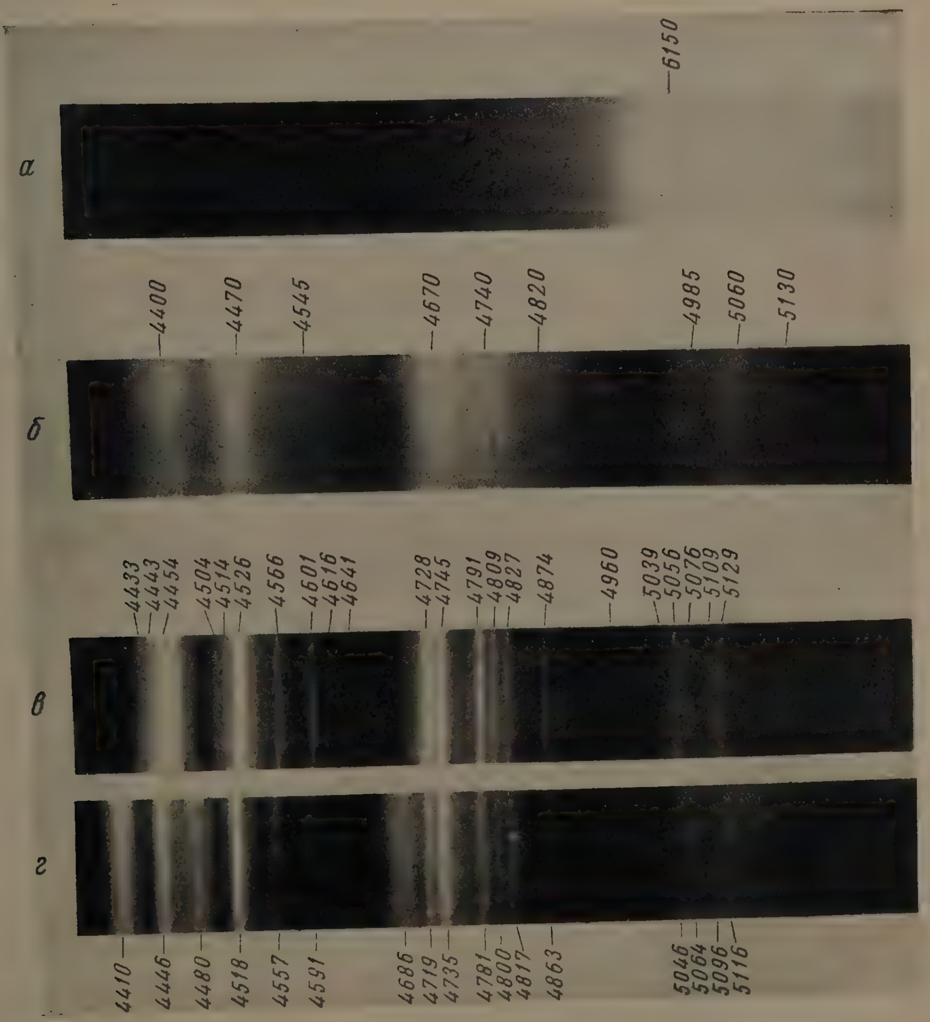


Рис. 2. Спектры флуоресценции перилена при 77°К: *а* — в кристаллическом состоянии, *б* — в этиловом спирте, *в* — в *н*-гексане, *г* — в *н*-гептане. Спектрограф Фюсса

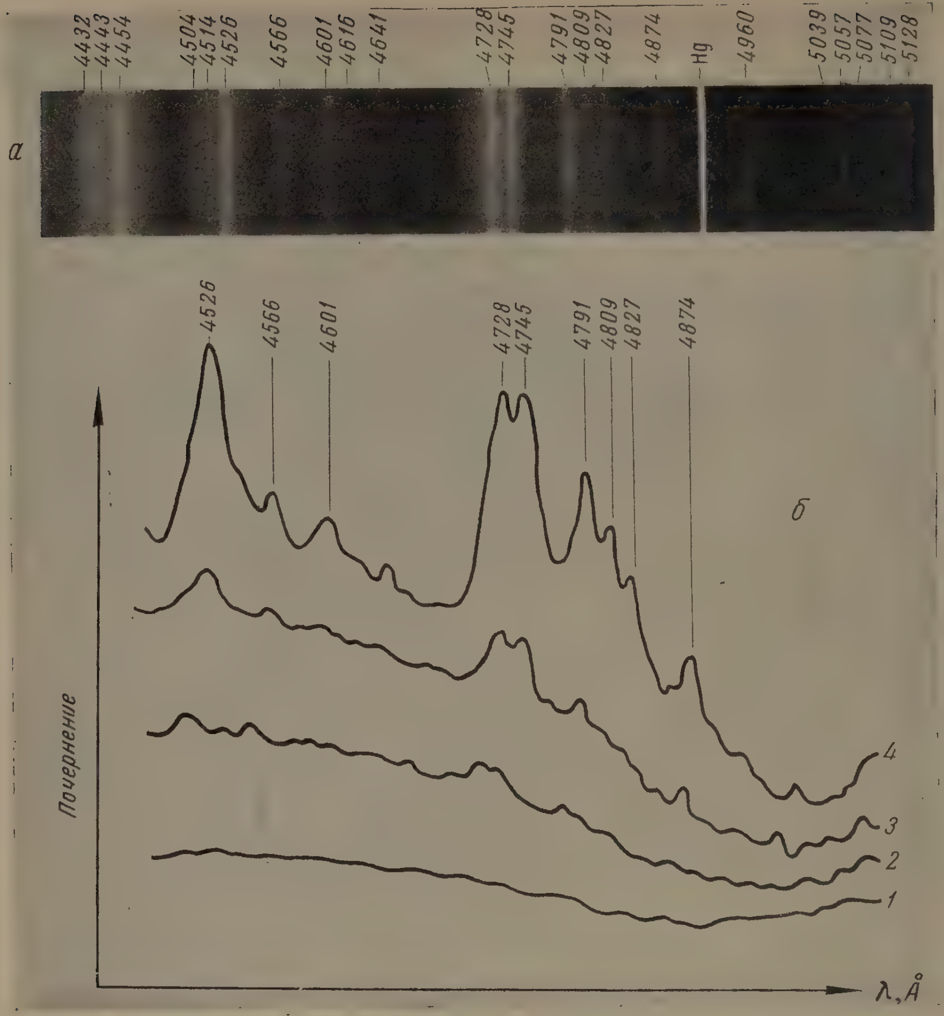


Рис. 3. *а* — Спектр флуоресценции битума в гексане при 77°К; *б* — микрофотограммы спектров флуоресценции растворов нефтяных масел в *н*-гексане с добавкой перилена при 77°К: *1* — 0,001%; *2* — 0,0025%; *3*—0,005%; *4*—0,01%

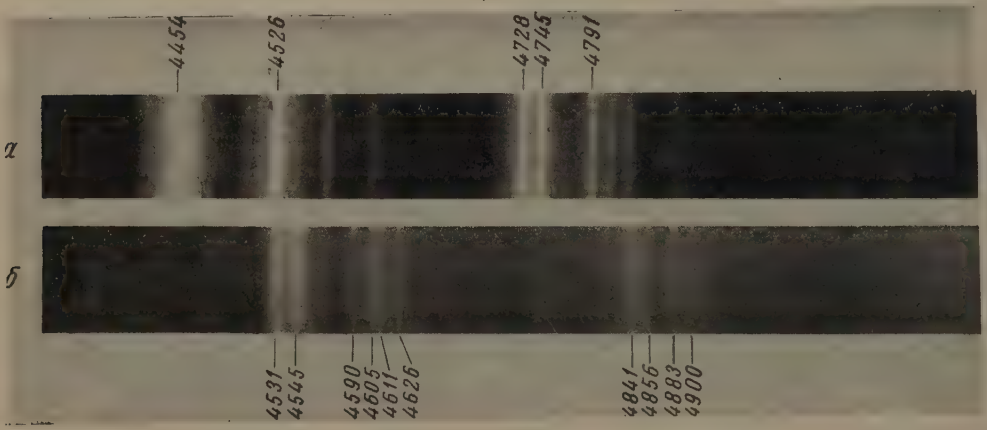

4454
4526
4728
4745
4791
а
б
4531
4545
4590
4605
4611
4626
4841
4856
4883
4900

Рис. 4. Спектры флуоресценции гексановых растворов перилена (*а*) и продукта фотохимической реакции перилена в хлороформе (*б*) при 77°К. Спектрограф ИСП-67 (камера $F = 500$ мм)

риной 10—20 см$^{-1}$ (рис. 2, *в*). Спектры флуоресценции в гептане, октане и нонане носят такой же квазилинейный характер и повторяют спектр гексанового раствора, но при переходе от гексана к *н*-парафинам с большим числом C-атомов линии несколько размываются, а весь спектр в целом испытывает коротковолновое смещение относительно спектра в гексане на ту же величину, что и спектры поглощения. Однако имеются детали, отличающие спектры в различных парафинах. Так, в спектре флуоресценции раствора перилена в *н*-гексане у двух первых наиболее интенсивных линий 4454 и 4526 Å имеется по два спутника с коротковолновой стороны (рис. 2, *в*). В других парафинах они отсутствуют. В гептане, октане и нонане появляются три диффузные линии (их длины волн в гептане: 4410, 4480 и 4686 Å; рис. 2, *г*), аналогов которым в спектре гексанового раствора не обнаружено. Две последние образуют с первой интервалы примерно в 350 и 1335 см$^{-1}$. Эти интервалы близки к главным разностям частот основного спектра перилена.

3. Сопоставление резких спектров поглощения и флуоресценции перилена в *н*-гексане показывает, что самая интенсивная коротковолновая линия спектра флуоресценции 4454 Å совпадает с самой длинноволновой интенсивной линией спектра поглощения. Поэтому она отнесена нами к переходу 0—0.

Как показывает детальный анализ спектров, разности частот между линией 0—0 и почти всеми линиями спектра поглощения (всего их 38), за немногими исключениями (четыре линии), могут быть представлены как комбинации и гармоники пяти частот: 358, 548, 1290, 1402 и 1602 см$^{-1}$. Наиболее интенсивными оказываются линии, связанные с проявлением частот 358 и 1402 см$^{-1}$. Точно так же почти все интервалы спектра флуоресценции (их свыше 40), отсчитываемые от линии 0—0 (4454 Å), интерпретируются при помощи пяти частот: 358, 550, 1298, 1375 и 1578 см$^{-1}$. Из них наиболее интенсивны 358 и 1375 см$^{-1}$. Видно, что частоты, наблюдаемые в возбужденном состоянии, мало отличаются от частот основного состояния. Сравнение спектров поглощения и флуоресценции замороженных растворов перилена указывает на наличие приближенной зеркальной симметрии.

Представляет очевидный интерес равнение колебательных частот молекул перилена и нафталина, так как ряд фактов указывает на возможность рассмотрения молекулы перилена, как совокупности двух относительно слабо связанных нафталиновых ядер. Так, например, рентгеноструктурное определение длин связей молекулы перилена [10] показывает, что связи, соединяющие оба нафталиновых ядра, аномально велики (1,50 Å) по сравнению с остальными связями (1,38 Å). Известно, что перилен легко синтезируется из нафталина, что также может служить аргументом в пользу этого представления. Эти молекулы принадлежат к одной точечной группе симметрии D_{2h}, для которой согласно правилам отбора в электронно-вибрационных и комбинационных спектрах могут проявляться одни и те же частоты колебаний, симметричных относительно центра инверсии молекулы (A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}). Сравнение наблюдаемых частот перилена с частотами нафталина, полученными из комбинационных спектров [11], обнаруживает в сравниваемых спектрах наличие двух совпадающих в пределах ошибки измерений частот:

Нафталин	Перилен
1379	1375
1576	1578

Частоты 1379 и 1576 см$^{-1}$ принадлежат к числу интенсивных в комбинационном спектре нафталина и относятся к полносимметричным колебаниям A_{1g}.

Причины появления в спектрах флуоресценции некоторых деталей, характерных для данного растворителя (коротковолновые спутники у первых интенсивных линий в гексане, три диффузные полосы в других парафинах), остаются пока неясными. Возможно, что появление двух коротковолновых спутников у наиболее интенсивных линий связано с наличием серий, повторяющих друг друга, как это имеет место у коронена [3], пирена и 3,4-бензпирена [6], но две первые серии очень слабы, и мы наблюдаем лишь первые их члены.

4. В качестве примера практического использования полученных данных укажем на ряд анализов на присутствие перилена, проведенных нами совместно с А. А. Ильиной, по спектрам флуоресценции замороженных растворов. На рис. 3, *а* приведен спектр флуоресценции гексанового раствора экстракта природного битума. В спектре отчетливо проявляются все главные линии спектра флуоресценции перилена. Особенно характерны яркие линии дублета 4728—4745 Å и триплета 4791—4809—4827 Å. Съемка спектров флуоресценции замороженных гексановых растворов нефтей и их фракций показала, что следы перилена можно обнаружить в масляных фракциях ряда нефтей.

Для проведения полуколичественных анализов нами были приготовлены эталонные образцы нефтяных масел с известной концентрацией перилена. Из микрофотограмм спектров флуоресценции замороженных гексановых растворов этих образцов (рис. 3, *б*) видно, что присутствие 0,001 % перилена в масле почти не ощущается; при концентрации 0,0025 % на фоне сплошного спектра появляются слабые следы линий спектра перилена: 4526, 4728, 4745 и 4791 Å; при концентрации 0,005 % заметны почти все его основные линии. Таким образом, линии 4526, 4728, 4745 и 4791 Å можно считать аналитическими *.

5. Интересно отметить большую фотохимическую активность перилена в хлороформе: после 15 мин облучения рассеянным дневным светом раствор теряет свою голубую флуоресценцию и свечение становится зеленоватым. Спектр замороженного раствора в *н*-гексане облученного перилена (после предварительной отгонки хлороформа) тоже состоит из резких линий и сдвинут в длинноволновую сторону (рис. 4). Какому производному перилена он принадлежит, пока не установлено. Возможно, что это спектр одного из хлорзамещенных перилена.

В заключение автор выражает Э. В. Шпольскому искреннюю благодарность за руководство и постоянное внимание к данной работе.

Гос. педагогический институт
им. В. И. Ленина

Цитированная литература

1. Шпольский Э. В., Ильина А. А., Климова Л. А., Докл. АН СССР, 87, 935 (1952).
2. Шпольский Э. В., Климова Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 18, 673 (1954).
3. Шпольский Э. В., Климова Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 471 (1956).
4. Шпольский Э. В., Климова Л. А., Докл. АН СССР, 3, 1227 (1956).
5. Шпольский Э. В., Гирджияускайте Э. А., Климова Л. А., Материалы X Всесоюзного Совещания по спектроскопии, 1, 24.— Львов, 1957.
6. Шпольский Э. В., Гирджияускайте Э. А., Оптика и спектроскопия, 4, 620 (1958).
7. Bowen E. J., Brocklehurst B., J. Chem. Soc. (L), 8, 4320 (1955).
8. Schnurmann R., Maddams W. F., Barlow M. C., Analyt. Chem., 25, 1010 (1953).
9. Ильина А. А., Материалы IV Совещания по люминесценции, стр. 41.— Минск, 1956.
10. Robertson J. M., Organic Crystals and Molecules, 203.—Cornell University Press. Ithaca, New York, 1953.
11. Mc Clellan A. L., Pimentel G. C., J. Chem. Phys., 23, 245 (1955).

---

* Первая, очень интенсивная линия спектра флуоресценции перилена 4454 Å (0—0) часто бывает искажена реабсорбцией. Мы не относим ее к числу аналитических.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 5, СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

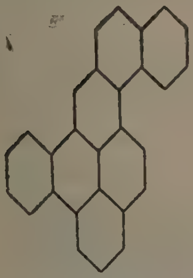
А. Я. ХЕСИНА

СПЕКТРОСКОПИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРЕНА В ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ

В настоящем сообщении кратко изложены результаты спектроскопического исследования трех сложных ароматических углеводородов ряда пирена. Работа относится к циклу исследований молекулярных спектров ароматических углеводородов методом замороженных *н*-парафиновых растворов, предложенным Э. В. Шпольским и разработанным в его лаборатории.

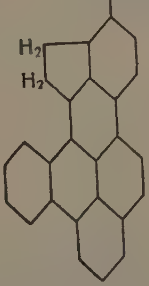
В течение последних лет Э. В. Шпольским с сотрудниками, а также рядом зарубежных исследователей выполнены работы по исследованию тонкой структуры спектров многоядерных и простых ароматических углеводородов в замороженных кристаллических растворах [1—8]. Наиболее детально были изучены спектры коронена, пирена и 3,4-бензпирена.

В связи с вопросом о влиянии значительного усложнения структуры молекул и снижения симметрии молекул на квазилинейный характер спектров замороженных кристаллических растворов предметом настоящего исследования были выбраны три сложных ароматических углеводорода ряда пирена I—III; их структурные формулы приведены ниже.



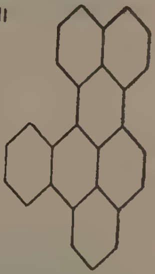
I — 3,4-нафто-6,7-бензпирен

II



II — 3′-метил-4′,5-этилен-3,4,6,7-дибензпирен

III



III — 3,4,5,6,7-трибензпирен

Спектроскопия веществ I—III представляет интерес еще и потому, что производные пирена канцерогенны; поэтому исследование молекулярных спектров производных пирена методом замороженных *н*-парафиновых растворов открывает новые возможности в деле идентификации канцерогенных веществ.

1. В кристаллах вещества I—III дают яркую зеленую флуоресценцию, состоящую из нескольких диффузных полос (10 в спектре I, 12 в спектре II и 5 в спектре III), ширина полос порядка 200 см$^{-1}$ в спектрах I и II и 300—400 см$^{-1}$ в спектре III. Понижение температуры до 77° К влияния на спектры кристаллов не оказывает.

Спектры флуоресценции растворов I—III сдвинуты относительно спектров кристаллов I—III в коротковолновую сторону на 2000÷3000 см$^{-1}$ и лежат в сине-фиолетовой области спектра. При комнатной температуре спектры растворов состоят из диффузных полос шириной 200÷250 см$^{-1}$.

Понижение температуры не оказывает существенного влияния на спектры масляных и спиртовых растворов I—III; однако если в качестве растворителя использовать один из нормальных парафиновых углеводородов, то широкие полосы сужаются или расщепляются в «линии», измерение положения которых становится возможным с ошибкой, не превышающей 10 см$^{-1}$.

При использовании растворителей от *н*-гексана до *н*-декана было обнаружено, что наибольшее разрешение спектр каждого вещества имеет лишь в одном из растворителей, а именно: I — в *н*-гексане, II и III — в *н*-октане; при переходе к другим растворителям спектр несколько размывается.

На рис. 1 приведены фотографии спектров флуоресценции растворов I—III при температуре жидкого азота в этиловом спирте и в том из *н*-парафиновых углеводородов, где спектр оказался лучше всего разрешенным. На рис. 1 указаны длины волн наиболее интенсивных полос — линий спектров I—III в одном из растворителей. В остальных растворителях спектры I—III повторяют спектры, приведенные на рис. 1, с теми же интервалами частот, измеренными относительно полосы 0—0.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что спектры *н*-парафиновых замороженных растворов I—III состоят в ряде случаев не из отдельных линий, а их «мультиплетов»— повторяющихся по спектру групп линий. Из рис. 1 видно, что спектр I в *н*-гексане состоит из дублетов с расстоянием между компонентами 35 см$^{-1}$, спектр III в *н*-октане — также из дублетов, но с расстоянием между компонентами 20 см$^{-1}$, спектр II в *н*-октане — из синглетов.

Так как измерение показывает, что расстояние между компонентами мультиплета остается неизменным по всему спектру, и относительная интенсивность компонентов также не меняется, то спектр, состоящий из мультиплетов, можно представить как результат наложения n (по числу компонентов в мультиплете), идентичных по колебательной структуре спектральных последовательностей, смещенных по шкале частот на $\Delta\nu$, — расстояние между компонентами мультиплета в см$^{-1}$.

2. Для установления 0—0-полосы наряду со спектрами флуоресценции были получены спектры поглощения растворов I—III при 77°K. Оказалось, что для веществ I—III наиболее длинноволновая полоса в спектре поглощения в пределах ошибки измерений совпадает с наиболее коротковолновой полосой в спектре флуоресценции и является, следовательно, полосой 0—0.

В качестве примера приведем результаты измерения 0—0-полосы в спектрах флуоресценции и поглощения гексанового раствора I при 77°K.

	Флуоресценция	Поглощение
1.	4169,3 (сл)	4169,8 (сл)
2.	4180,3 (инт)	4181,1 (инт)
3.	4185,9 (инт)	4186,1 (инт)
4.	4198,5 (сл)	4199,0 (сл)

Мультиплет 0—0 в данном случае состоит из четырех компонентов, однако 1-я и 4-я компоненты настолько слабы, что в дальнейших мультиплетах спектра не проявляются. В результате спектр I в *н*-гексане представляет собой наложение двух спектральных последовательностей.

3. Квазилинейный характер спектров *н*-парафиновых замороженных растворов, а также точное установление 0—0-перехода позволили произвести вибрационный анализ спектров флуоресценции. В том случае, когда спектр состоял из мультиплетов, т. е. представлял результат наложения нескольких смещенных спектров молекулы, вибрационный анализ производился отдельно для каждой из выделенных последовательностей.

Вибрационный анализ показал, что 1) колебательная структура идентична у всех выделенных в данном растворителе спектральных последо-

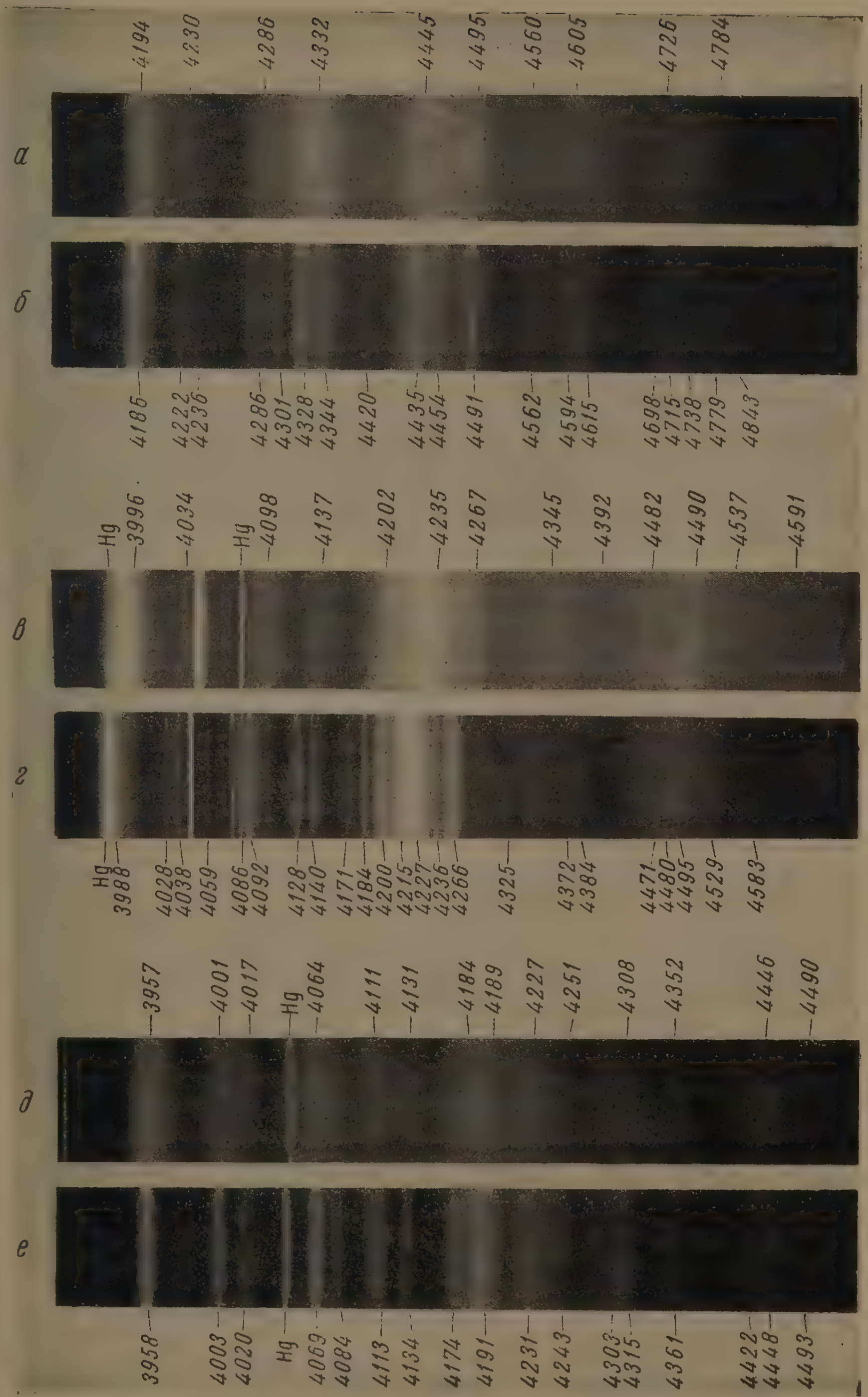


Рис. 1. Спектры флуоресценции производных пирена в растворах при 77°K; *а* — I в этиловом спирте; *б* — I в *н*-гексане; *в* — II в этиловом спирте; *г* — II в *н*-октане; *д* — III в этиловом спирте; *е* — III в *н*-октане

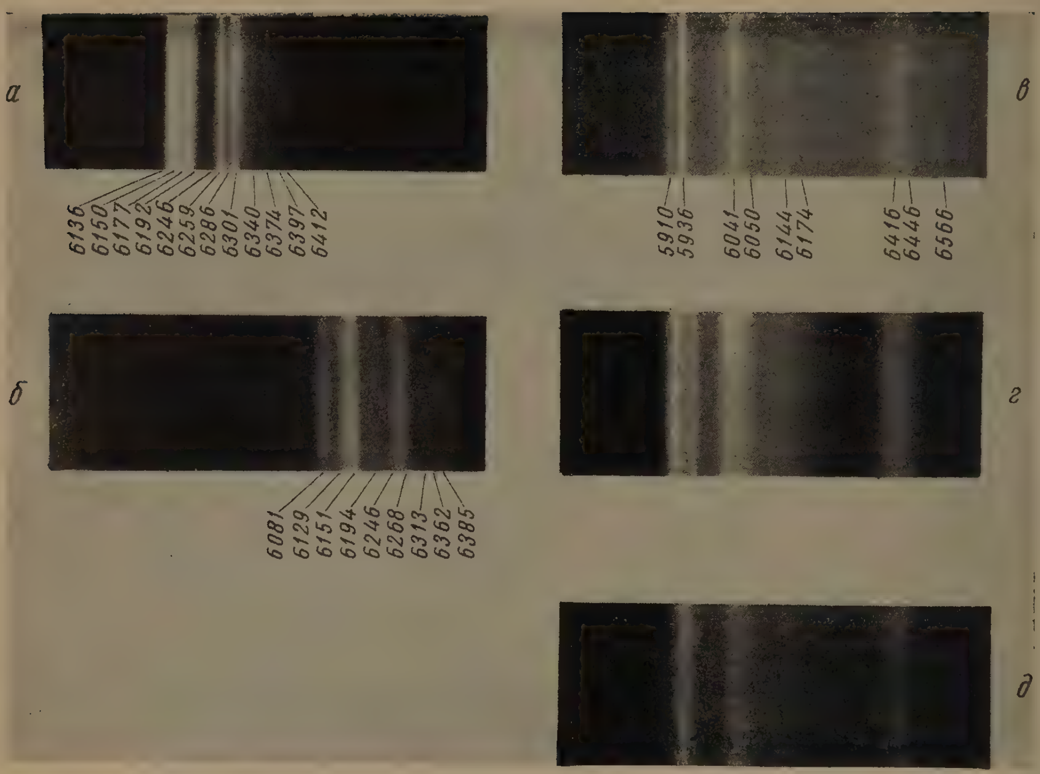


Рис. 2. Спектры фосфоресценции производных пирена в *н*-парафинах при 77°K: *а* — III в *н*-нонане; *б* — II в *н*-гептане; *в* — I в *н*-гексане; *г* — I в *н*-гептане; *д* — I в *н*-октане

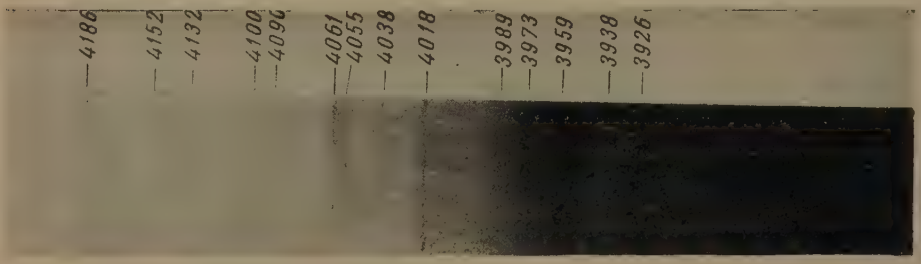


Рис. 3. Длинноволновая часть спектра поглощения I в *н*-гексане при 77°K

вательностей и 2) колебательная структура спектров одинакова во всех растворителях.

На основании сказанного можно сделать выводы: спектр *н*-парафинового замороженного раствора представляет собой один или несколько наложенных друг на друга электронно-вибрационных спектров излучающей молекулы; колебательная структура спектра молекул излучающих веществ не зависит от растворителя; влияние растворителя сводится к изменению резкости полос-линий и к незначительному изменению энергии электронного перехода, не превышающему в случае веществ I—III 70 см$^{-1}$.

Вибрационный анализ показал, что все частоты, проявившиеся в спектрах флуоресценции, могут быть представлены с точностью до 10 см$^{-1}$, как линейные комбинации небольшого числа собственных частот. В табл. 1 приведены частоты нормальных колебаний молекул I—III в основном электронном состоянии, полученные из анализа спектра флуоресценции.

Таблица 1

Вещество	Частота нормальных колебаний молекул I—III в основном состоянии (см$^{-1}$)				
I	205 (инт);	280 (ср);	315 (ср);	560 (инт);	635 (инт);
	745 (инт);	785 (инт);	1340 (инт);	1440 (инт);	1624 (инт);
II	251 (инт);	312 (инт);	410 (ср);	445 (инт);	602 (инт);
	635 (инт);	854 (инт);	1236 (инт);	1354 (инт);	1415 (инт);
					1633 (инт);
III	286 (инт);	387 (инт);	415 (ср);	500 (ср);	665 (инт);
	690 (инт);	1267 (инт);	1311 (инт);	1419 (инт);	1634 (инт).

4. Было обнаружено, что при 77° K растворы I—III дают яркую оранжево-красную и красную фосфоресценцию, которая была исследована только до 6500 Å благодаря свойствам использованных фотоматериалов.

Спектры фосфоресценции замороженных кристаллических растворов I—III подобно спектрам флуоресценции квазилинейны. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры фосфоресценции растворов I в ряде растворителей и II и III в одном из *н*-парафинов.

Вибрационный анализ спектров фосфоресценции показал, что разности частот в спектре фосфоресценции в пределах ошибки измерений могут быть представлены как линейные комбинации частот нормальных колебаний молекулы в основном состоянии, найденных из анализа спектров флуоресценции. Например, спектр фосфоресценции I описывается частотами 280, 315, 560, 635, 1340 и 1624 см$^{-1}$; при помощи этих же собственных частот интерпретируются и спектры флуоресценции I (см. табл. 1).

Подобные результаты находятся в полном соответствии с тем, что оба вида свечения обусловлены переходами с нижайших возбужденных уровней — синглетного в случае флуоресценции и триплетного в случае фосфоресценции —к различным колебательным уровням основного состояния.

Длинноволновая часть спектров поглощения *н*-парафиновых растворов I—III при 77°K столь же хорошо разрешается, как и спектры люминесценции. В качестве примера на рис. 3 приведена фотография длинноволновой части спектра поглощения I в *н*-гексане при 77°K.

Мультиплетные расщепления в спектрах поглощения совпадают с расщеплениями в спектрах флуоресценции в том же растворителе, что было показано на примере полосы 0—0 гексанового раствора I.

Вибрационный анализ показал, что, как и в случае люминесценции, колебательная структура спектров поглощения не зависит от растворителя.

В табл. 2 приведены частоты нормальных колебаний молекул I—III в возбужденном состоянии, найденные из вибрационного анализа длинноволновой части спектров поглощения.

Сравнение частот нормальных колебаний молекул I—III в основном (табл. 1) и в возбужденном (табл. 2) электронных состояниях показало, что для всех трех веществ имеет место приближенная зеркальная симметрия спектров флуоресценции и длинноволновой части спектров поглощения.

Таблица 2

Вещество	Частоты нормальных колебаний молекул I—III в возбужденном состоянии, найденные из вибрационного анализа длинноволновой части спектров поглощения (см$^{-1}$)			
I	190 (инт);	313 (ср);	471 (инт);	540 (инт);
	740 (инт);	770 (инт);	1370 (инт);	1580 (инт);
II	245 (ср);	270 (инт);	385 (инт);	440 (инт);
	600 (ср):	635 (инт);	850 (инт);	1236 (ср); 1415 (инт);
III	283 (инт);	385 (инт);	411 (ср);	620 (инт); 645 (инт).

6. Исследование спектров замороженных кристаллических растворов дало возможность: 1) установить длины волн спектров люминесценции и поглощения трех сложных ароматических соединений, что может быть использовано для точной идентификации веществ I—III; 2) установить колебательную структуру основного и первого возбужденного состояний и определить частоты нормальных колебаний исследованных молекул.

В заключение хочу выразить горячую благодарность Э. В. Шпольскому за большую помощь и постоянный интерес к работе, а также Б. А. Арбузову за предоставление нашей лаборатории для анализа синтезированных им веществ.

Гос. педагогический институт
им. В. И. Ленина

Цитированная литература

1. Шпольский Э. В., Ильина А. А., Климова Л. А., Докл. АН СССР, 87, 935 (1952).
2. Шпольский Э. В., Климова Л. А., Изв. АН СССР. Серия физ., 18, 673 (1954).
3. Шпольский Э. В., Климова Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 471 (1956).
4. Bowen E., Brocklehurst B., J. Chem. Soc., London, November, 3875 (1954).
5. Bowen E., Brocklehurst B., J. Chem. Soc., London, December, 4320 (1955).
6. Шпольский Э. В., Гирджияускайте Э. А., Оптика и спектроскопия, 4, 620 (1958).
7. Шпольский Э. В., Климова, Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 23 (1959).
8. Болотникова Т. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 29 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Э. Я. ЗАНДБЕРГ

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПОРОГ ПОЯВЛЕНИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ

В основе самого общего рассмотрения температурной зависимости тока поверхностной ионизации [1—3] лежит предположение о том, что степень адсорбционного покрытия поверхности адатомами ионизуемого элемента мала при всех рассматриваемых температурах. Это справедливо, как правило, при высоких температурах поверхности.

В области сравнительно низких температур поверхности понижение температуры при постоянном потоке атомов приводит к непрерывному увеличению степени адсорбционного покрытия. Поэтому закон изменения тока в области низких температур оказывается совершенно другим, чем при высоких температурах. Хорошо известно, что в случае ионизации щелочных металлов на вольфраме, молибдене и тантале увеличение степени покрытия приводит к резкому уменьшению тока, и при некоторой температуре T_0 («пороговой» температуре) ток поверхностной ионизации практически прекращается.

Рассмотрим условия ионизации в области более низких температур поверхности при наличии электрических полей, отсасывающих образующиеся ионы.

При постоянном потоке n_0 атомов к поверхности температура T_0 определяется теплотой испарения l адатомов с поверхности. Концентрация N адатомов на поверхности при температуре T связана с величиной n_0 и в стационарном случае может быть определена по формуле

$$n_0 = N\left(C \exp\frac{-(l_+ - \psi_1)}{kT} + D \exp\frac{-(l_0 + \psi_2)}{kT}\right), \tag{1}$$

где C и D — коэффициенты, слабо зависящие от T; l_+ и l_0 — изотермические теплоты испарения иона и атома, соответственно; ψ_1 и ψ_2 — поправки к ним при наличии электрического поля напряженностью E у поверхности.

Ограничим поля значениями порядка нескольких MV см$^{-1}$ и рассмотрим лишь такие пары металл — атом, для которых пороговые области температур выражены резко. Такие пары удовлетворяют условию

$$[V - (\varphi_{k\min} + \xi)] < 0, \tag{2}$$

где V — потенциал ионизации атома; $\varphi_{k\min}$ — минимальная локальная работа выхода неоднородной поверхности; ξ — поправка к ней, вызванная присутствием поля у поверхности. Условие (2) выполняется, например, при ионизации атомов Cs, Rb и K на поверхности вольфрама.

При выполнении условия (2) и малых степенях покрытия θ адатомы испаряются в основном в ионном состоянии, и формула (1) переходит в

$$n_0 \approx NC \exp\frac{-(l_+ - \psi)}{kT}. \tag{3}$$

Если адатомы располагаются на поверхности пятнами, то формулу (3) можно применять и при высоких средних значениях θ. В этом случае она описывает ионизацию на участках чистого металла.

В сильных электрических полях, отсасывающих ионы, теплота испарения уменьшается из-за частичной компенсации шоттковской силы притяжения иона к поверхности силой со стороны внешнего поля (рис. 1). Определим φ в (3), придерживаясь представлений статистической теории поверхностной ионизации.

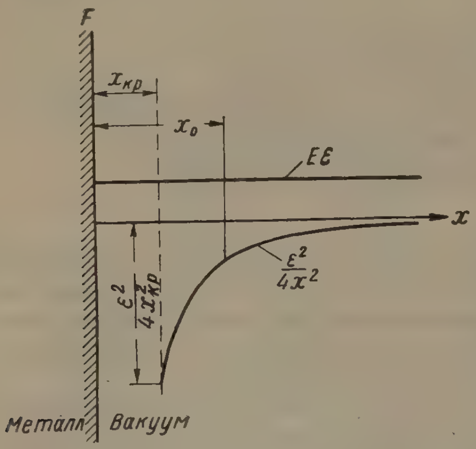

F
$x_{\text{кр}}$
x_0
$E\varepsilon$
x
$\frac{\varepsilon^2}{4x^2}$
$\frac{\varepsilon^2}{4x^2_{\text{кр}}}$
Металл
Вакуум

Рис. 1. Зависимость сил, действующих на ион, от расстояния до поверхности

При $E = 0$

$$l_+ = A + \int\limits_{x_{\text{кр}}}^{\infty} \frac{\varepsilon^2}{4x^2}\,dx, \tag{4}$$

где $x_{\text{кр}}$ — критическое расстояние перезарядки адатома у поверхности; A — работа удаления адатома от поверхности металла до расстояния $x_{\text{кр}}$; ε — заряд иона.

При наличии поля напряженностью E у поверхности теплота испарения иона равна

$$(l_+)_E = A + \int\limits_{x_{\text{кр}}}^{x_0} \left(\frac{\varepsilon^2}{4x^2} - \varepsilon E\right) dx, \tag{5}$$

где x_0 — расстояние от поверхности, на котором сила зеркального изображения компенсируется силой поля (предполагается, что величины $x_{\text{кр}}$ и A не зависят от E).

Из (4) и (5) следует:

$$\varphi = l_+ - (l_+)_E = \frac{\varepsilon^2}{4x_0} + \varepsilon E x_0 - \varepsilon E x_{\text{кр}}. \tag{6}$$

Из условия $\frac{\varepsilon^2}{4x_0^2} = \varepsilon E$ определяется $x_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon}{E}}$, и формула (6) дает

$$\varphi = \varepsilon\sqrt{\varepsilon E} - \varepsilon E x_{\text{кр}} \tag{7}$$

выражение, совпадающее с обычным выражением Шоттки при $x_{\text{кр}} \ll x_0$.

Таким образом, (3) переходит в

$$n_0 \approx NC \exp\frac{-(l_+ - \varepsilon\sqrt{\varepsilon E} + \varepsilon E x_{\text{кр}})}{kT}. \tag{8}$$

Из (8) следует, что $N = f\,(n_0,\ l_+,\ E,\ T)$, и для поддержания поверхности в неизменном состоянии по отношению к концентрации адатомов ($N = \text{const}$) с увеличением n_0 при $E = \text{const}$ требуется увеличивать температуру, а с увеличением E при $n_0 = \text{const}$ — понижать ее. Естественно считать, что в условиях таких изменений E и T при $n_0 = \text{const}$, при которых сохраняется неизмененная поверхность ($N = \text{const}$), остается неизменным и ток поверхностной ионизации. Следовательно, при увеличении напряженности поля в условиях $n_0 = \text{const}$ припороговые участки температурных кривых ионизации должны перемещаться в область более низких температур поверхности, что и наблюдалось ранее [4, 5] и в настоящей работе (рис. 2 и 3).

Закон перемещения порогов с ростом поля должен измениться при таком значении $E = E_0$, при котором будет достигнуто максимальное возможное уменьшение теплоты испарения, т. е. при $x_0 = x_{\text{кр}}$. Из (7), учитывая, что

$x_0 = 1/2\sqrt{\frac{\varepsilon}{E_0}}$, можно найти соответствующее значение поправки к теплоте испарения $\psi_{\max}$:

$$\psi_{\max} = {}^1/_2\, \varepsilon\sqrt{\varepsilon E_0}; \tag{9}$$

при этом может быть определена величина $x_{\text{кр}}$. Из (6) имеем

$$\psi_{\max} = \frac{\varepsilon^2}{4x_{\text{кр}}}, \tag{10}$$

а из (9) и (10):

$$x_{\text{кр}} = {}^1/_2\sqrt{\frac{\varepsilon}{E_0}}. \tag{11}$$

Формула (11) может быть получена и непосредственно из условия равенства сил на критическом расстоянии $\frac{\varepsilon^2}{4x_{\text{кр}}^2} = \varepsilon E_0$. Если достигнутые в опытах значения $E_{\max} < E_0$, то может быть оценен лишь верхний предел значений $x_{\text{кр}}$:

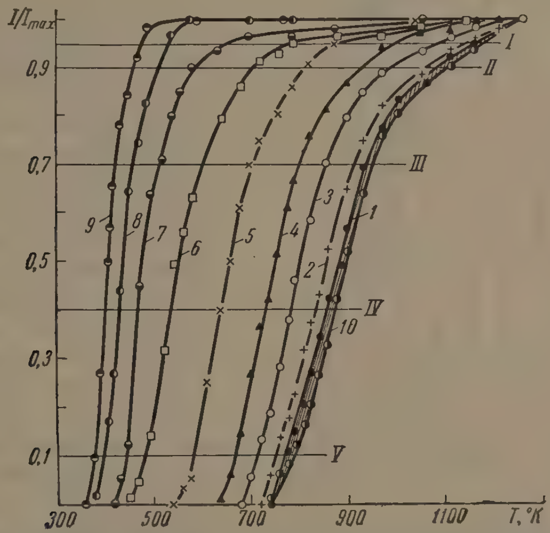


Рис. 2. Температурные кривые ионизации CsCl при разных E: *1* — E =35,2 kV см$^{-1}$; *2* — 105,6 kV см$^{-1}$; *3* — 352 kV см$^{-1}$; *4* — 704 kV см$^{-1}$; *5* — 1,76 MV см$^{-1}$; *6* — 2,81 MV см$^{-1}$; *7* — 4,22MV см$^{-1}$; *8*—5,63 MV см$^{-1}$; *9*—0,74 MV см$^{-1}$; *10*—35,2 kV см$^{-1}$ (в конце измерений)

$$x_{\text{кр}} < {}^1/_2\sqrt{\frac{\varepsilon}{E_{\max}}}. \tag{12}$$

Однако температурное перемещение припороговых участков ионизационных кривых с ростом E в пределах до $E_{\max} < E_0$ может быть использовано для более близкой оценки величины $x_{\text{кр}}$ (при $n_0 = \text{const}$ и малых θ). Для равных токов выполняется условие, следующее из формулы (8):

$$\frac{l_+ - \varepsilon\sqrt{\varepsilon E} + \varepsilon E x_{\text{кр}}}{kT} = \text{const}, \tag{13}$$

и по отступлению зависимости $T = f(\sqrt{E})$ от линейной при некоторых значениях E можно оценить величины $\varepsilon E x_{\text{кр}}$ и $x_{\text{кр}}$ точнее, чем по формуле (12).

В области полей, для которых справедливо условие $\varepsilon E x_{\text{кр}} \leqslant \varepsilon\sqrt{\varepsilon E}$, т. е. при линейном виде зависимости $T = f(\sqrt{E})$ (13) переходит в

$$\frac{l_+ - \varepsilon\sqrt{\varepsilon E}}{kT} = \text{const}; \tag{14}$$

при этом легко может быть определена теплота испарения ионов с поверхности, если найдены две температурные кривые ионизации при двух значениях E:

$$l_+ = \varepsilon\sqrt{\varepsilon}\,\frac{T_2\sqrt{E_1} - T_1\sqrt{E_2}}{T_2 - T_1}. \tag{15}$$

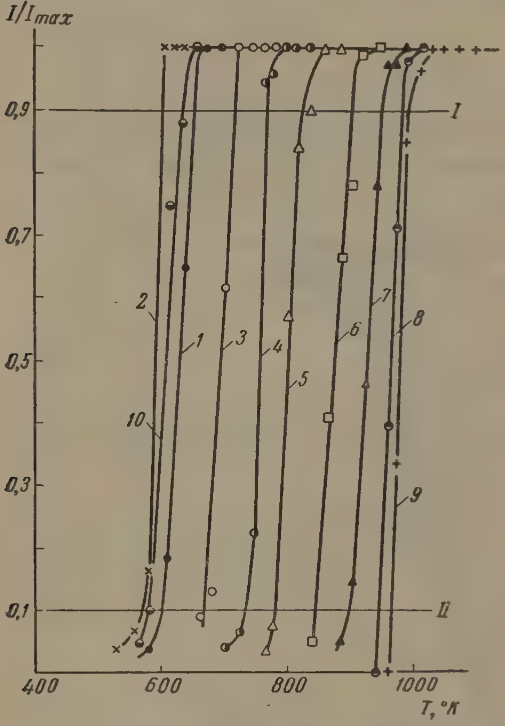


Рис. 3. Температурные кривые ионизации K при разных E: *1*—$E = 5{,}63$ MV см^{-1}; *2* — 6,35 MV см^{-1}; *3*—4,22 MVсм^{-1}; *4*—2,81 MV см^{-1}; *5* — 1,76 MV см^{-1}; *6* — 7,04 kV см^{-1}; *7* — 352 kVсм^{-1}; *8* — 105,6 kV см^{-1}; *9* — 35,2 kV см^{-1}; *10* — 5,63 MV см^{-1} (в конце измерений)

Это дает новый способ определения теплоты испарения ионов с поверхности при условии $V < \varphi$; в нем все величины, определяющие l_+, измеряются непосредственно. Если поверхность неоднородна, то этим способом, как и другими методами, определяется некоторое усредненное по всей поверхности значение l_+.

Нами были поставлены опыты по исследованию температурной зависимости тока поверхностной ионизации в электрических полях напряженностью до 7 MV см^{-1}. Была использована методика цилиндрического конденсатора [1]; для получения указанных полей между цилиндром диаметром 10 мм и вольфрамовой нитью диаметром 8 μ прикладывались разности потенциалов до 20 kV. Разработанная система подвеса нити обеспечивала постоянство ее положения в цилиндре при всех температурах и полях. Ионизации подвергался пучок молекул CsCl и атомов K. Опуская детали эксперимента, подробно изложенные в работе [6], приведем лишь основные результаты опытов. Непосредственные экспериментальные кривые зависимости $I/I_{\max} = f(T)$ при разных значениях E представлены на рис. 2 и 3. Чем меньше значения $I/I_{\max}$, тем больше степень адсорбционного покрытия, которая полагается одинаковой при $I/I_{\max} = \text{const}$.

На рис. 4 и 5 приведены графики зависимости $T = f(\sqrt{E})$, построенные для разных значений $I/I_{\max}$ по экспериментально полученным графикам рис. 2 и 3. В пределах ошибок опытов по измерению температур, достигающих, по-видимому, $20 \div 25°$ в районе $600 \div 700°$ K, во всем диапазоне изменений E графики $T = f(\sqrt{E})$ — прямые линии.

Оценка величины $x_{\text{кр}}$ по формуле (12) дает значение $x_{\text{кр}} < 7$ Å. Более точная оценка величины $x_{\text{кр}}$ произведена на основании расчета по формуле (13). На рис. 6 представлены зависимости $T = f(\sqrt{E})$ для ионов K^+, вычисленные по (13) для разных значений $x_{\text{кр}}$. При этом использованы экспериментальные значения E, $T = 1000°$ K и $l_+ = 2{,}2$ eV — среднее значение, найденное нами и близкое к полученным ранее другими способами. Видно, что при $x_{кр} = 2$ Å расчетный график еще может быть апроксимирован прямой линией, но уже при $x_{кр} = 4$ Å отклонения от прямой линии больше разброса экспериментальных точек, полученного в наших опытах. Поэтому можно считать, что $x_{кр} \lesssim 4$ Å и, следовательно, имеет порядок атомных размеров.

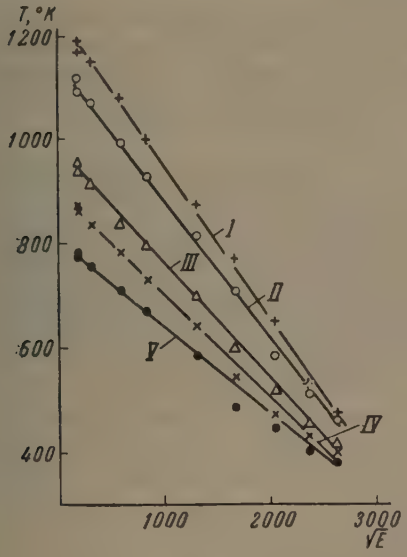


Рис. 4

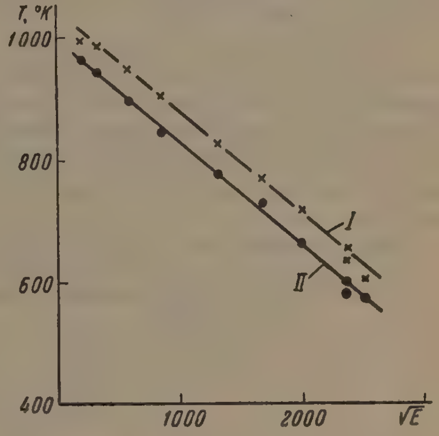


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость T от E для разных θ при ионизации CsCl: $I - \frac{I}{I_{\max}} = 0{,}90$; $II - 0{,}9$; $III - 0{,}7$; $IV - 0{,}4$; $V - 0{,}1$

Рис. 5. То же, что на рис. 4, для K: $I - \frac{I}{I_{\max}} = 0{,}9$; $II - 0{,}1$

Теплота испарения ионов K^+ с поверхности поликристаллического вольфрама, не свободной в условиях наших опытов от адсорбционного покрытия атомами остаточных газов в приборе, оказалась равной 2,2÷÷2,3 eV (формула (15)). Эти значения близки к полученным ранее совершенно другими способами [7—9] (в указанных работах поверхность вольфрама также не была атомно чистой).

Развитая методика определения теплот испарения ионов с поверхности металла позволяет качественно проследить характер зависимости величины теплоты испарения ионов от степени адсорбционного покрытия поверхности ионизуемыми атомами. Оказалось, например, что при ионизации атомов калия на вольфраме l_+ остается постоянной при изменении $I/I_{\max}$ от 0,9 до 0,1, когда можно ожидать, что степень покрытия по-

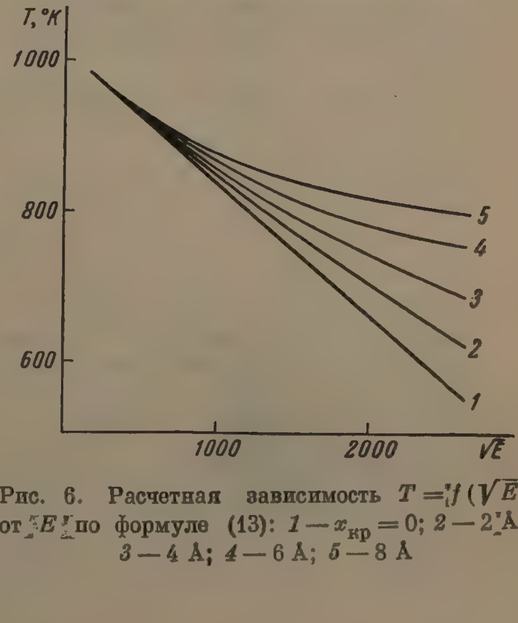


Рис. 6. Расчетная зависимость $T = f(\sqrt{E})$ от E по формуле (13): $1 - x_{кр} = 0$; $2 - 2$ Å; $3 - 4$ Å; $4 - 6$ Å; $5 - 8$ Å

верхности адатомами калия существенно изменяется. Этот факт указывает на пятнистый характер покрытия. В случае CsCl величина l_+ оказалась зависящей от $I/I_{\max}$ и, следовательно, от θ. Возможно, что эта зависимость обязана влиянию адсорбции атомов Cl, образующегося на поверхности при диссоциации молекул CsCl, на адсорбцию атомов Cs.

На основании полученного экспериментального материала можно сделать несколько дополнительных замечаний.

Рис. 2 показывает, что ток насыщения на кривой ионизации молекул CsCl при $E = 7$ MV см$^{-1}$ достигается всего при 500° K. Следовательно, при этих температурах молекулы CsCl на поверхности вольфрама полностью диссоциированы. Механизм этого процесса, по-видимому, каталитического характера.

Найденная линейная связь между T и $\sqrt{E}$ при поверхностной ионизации может служить экспериментальным подтверждением того, что потенциальный барьер у поверхности металла при $x > 7$ Å определяется поляризационными силами (силами зеркального изображения). Форма потенциального барьера у поверхности при таких малых расстояниях не может быть прослежена в опытах по термоэлектронному эффекту Шоттки из-за наложения в сильных полях автоэлектронной эмиссии.

Автор благодарит Н. И. Ионова за интересные дискуссии.

Ленинградский физико-технический
институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Зандберг Э. Я., Ж. техн. физ., **28**, 2434 (1958).
2. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И., Ж. техн. физ., **28**, 2444 (1958).
3. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И., Успехи физ. наук, **67**, 581 (1959).
4. Ионов Н. И., Ж. техн. физ., **26**, 2200 (1956).
5. Зандберг Э. Я., Ж. техн. физ., **27**, 2583 (1957).
6. Зандберг Э. Я., Ж. техн. физ., **30**, 206 (1960).
7. Evans R. C., Proc. Roy. Soc., **139**, 604 (1933).
8. Арифов У., Ловцов В. М., Докл. АН СССР, **75**, 365 (1950).
9. Стародубцев С. В., Ж. техн. физ., **19**, 215 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. В. ТАТАРИНОВА и П. Н. ЧИСТЯКОВ

ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ С БАРИЕВОГО ХОЛОДНОГО КАТОДА, ВОЗНИКАЮЩАЯ ПОСЛЕ ИМПУЛЬСА ТОКА* В ГАЗЕ

В работе [1] сообщается об обнаружении послеразрядной эмиссии с катодов из Ва при наполнении приборов Ar и с катодов из Mg и Al при водородном наполнении. Эмиссия протекает при комнатной температуре, в полной темноте и при электрическом поле, не превышающем $10^4 V\,см^{-1}$. Наибольший ток эмиссии был найден для катода, представляющего пленку Ва, нанесенную на подложку из Ni.

Основной задачей настоящей работы являлось изучение зависимости эмиссии от времени для бариевого катода вплоть до токов, соизмеримых с фоновыми токами, создаваемыми космическим излучением. Кроме того, представляло интерес определение влияния на эмиссию факторов: 1) степени очистки катода и газа, 2) поверхностных свойств катода и 3) количества электричества, протекшего через возбуждающий разряд.

1. Методика эксперимента

Измерение токов

Измерение токов производилось методом импульсного пробоя, который позволяет регистрировать отдельные электроны [3]. В этом методе используется прямоугольный импульс напряжения, величина которого значительно превосходит статическое напряжение зажигания разряда $U_с$. Если импульс перенапряжен в два-три раза, то в условиях (pd), соответствующих правой ветви кривой Пашена, время формирования разряда становится много меньше 1 мксек [4] и вероятность развития импульсного разряда каждым начальным электроном, выходящим из катода, оказывается равной 1. При этих условиях время запаздывания развития разряда в 10 мксек и более сводится целиком к статистическому времени.

Среднее статистическое время запаздывания $\bar{t}_з$ связано с током электронов следующими соотношениями [2, 3]:

$$I = 1 / \bar{t}_з \tag{1}$$

или

$$I = 1 / t \ln (N / n), \tag{2}$$

где N — полное число испытаний, а n — число испытаний, в которых запаздывание превышает t. Соотношения (1) и (2) дают простой метод определения очень малых токов в газе. При использовании этого метода мы предположили, что явление эмиссии воспроизводится при повторных импульсах. Это предположение было подтверждено определением тока эмиссии I в зависимости от числа импульсов N. Результаты, рассчитанные по формуле (1), приводятся в табл. 1 (определение тока эмиссии производилось через 1 мин после прекращения возбуждающего импульса).

Изменения тока эмиссии в зависимости от N для данного прибора оказались малы; они связаны, по-видимому, со статистическим уточнением величины $\bar{t}_з$ и, соответственно, I с увеличением N, а не с существенным изменением эмиссионного эффекта в зависимости от N.

Достаточно показательны также приведенные в табл. 2 результаты определения тока эмиссии до начала испытаний приборов и через 6 месяцев, когда все испытания с приборами были закончены. Несмотря на то, что через приборы прошли тысячи импульсов тока, эмиссионный ток изменился у одного из приборов максимум в два раза. Данные табл. 1 получены на тех же приборах, что и данные табл. 2 к концу 6-месячного периода испытаний.

Таблица 1

Ток эмиссии, 10^{-15} А

Число импульсов	Номер прибора		
	4	5	6
25	2,00	2,9	2,2
50	1,93	2,8	2,6
100	1,83	2,4	2,4

Таблица 2

Ток эмиссии, 10^{-15} А

Номер прибора	До начала испытаний	Через 6 месяцев
4	3,6	1,8
5	2	2,4
6	3,8	2,4

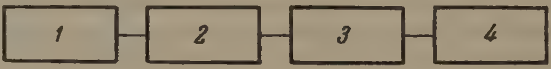


Рис. 1 Блок-схема установки для измерения эмиссии: *1* — генератор ЗГ-10; *2* — осциллограф ОК-17М; *3* — разрядник; *4* — генератор прямоугольных импульсов

Блок-схема установки для измерения токов приведена на рис. 1. Прямоугольный импульс амплитудой $U = 2{,}5\ U_c$ и длительностью от 10 мксек до 1 сек создавался генератором одиночных импульсов. Измерение проводилось на осциллографе ОК-17 и при помощи специальной электронной схемы.

На рис. 2 показаны осциллограммы неискаженного импульса напряжения и импульса при наличии прибоя, по которому определялось $t_з$.

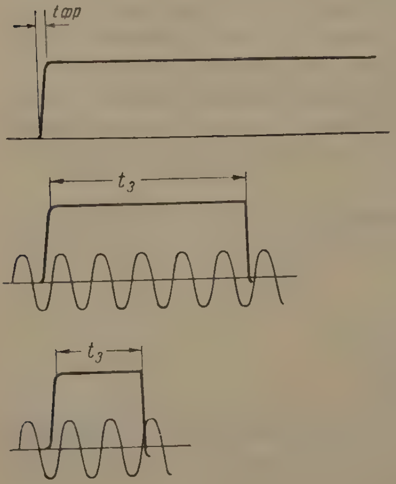


Рис. 2. Определение статистических запаздываний разряда

Экспериментальные приборы

Конструкция экспериментального прибора показана на рис. 3. Круглые электроды диаметром 20 мм и толщиной 0,4 мм изготовлялись из никеля, содержащего не более 0,01% примесей. К одному из электродов приваривался кусочек проволоки Fe — Ba, которая содержала чистый Ba. В процессе откачки электроды прогревались токами высокой частоты при вакууме не ниже $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.; по мере обезгаживания температура электродов повышалась: для электрода без Fe — Ba — от 700 до 850°, для электрода с Fe — Ba — приблизительно от 600 до 700°. Общее время прогрева электродов 6÷10 час. В конце процесса при вакууме около 10^{-6} мм рт. ст. производилось медленное напыление бария на электрод, нагретый до 750÷800°; при этом на стекло колбы одновременно напылялся широкий кольцеобразный слой бария (рис. 3, зона C); испарение прекращалось после того, как этот слой становился непрозрачным. Далее приборы наполнялись аргоном до давления 11 мм рт. ст. и отпаивались.

2. Результаты опытов и их обсуждение

Зависимость эмиссии от времени

На рис. 4 в виде заштрихованной области приведена зависимость эмиссии от времени $I = f(t)$, построенная для 10 приборов, аналогичных по конструкции и по технологической обработке. Каждая из точек определялась по 25 измерениям статистического времени запаздывания $t_з$.

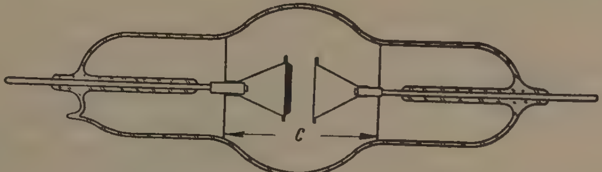


Рис. 3. Конструкция экспериментального прибора

Характер зависимости $I = f(t)$ — падающий, разброс в величине токов от прибора к прибору составляет максимум один порядок. Через 5 сек после прекращения разряда, возбуждающего эмиссию, последняя имеет порядок 10^{-14} А, а через 24 часа спадает до 10^{-18} А. Спадающий характер зависимости $I = f(t)$ свидетельствует об ослаблении со временем фактора, вызывающего эмиссию; в частности, если этим фактором, как и в эффекте Малтера [5], является положительный заряд на диэлектрической пленке, то этот заряд со временем нейтрализуется электронами, выходящими из металла.

Скорость спада эмиссии в течение 1 мин мала, но затем возрастает; через 5 мин после окончания возбуждающего импульса зависимость становится приблизительно экспоненциальной. Не исключено, что сложная форма зависимости $I = f(t)$ связана с наличием не одного, а нескольких процессов на бариевом катоде.

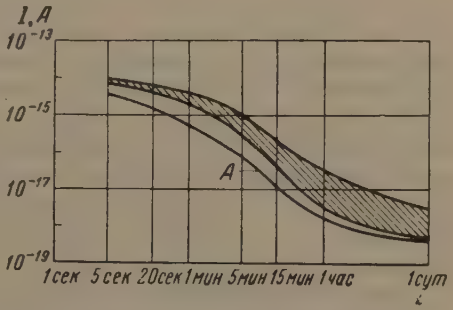


Рис. 4. Зависимость эмиссии от времени для 10 экспериментальных приборов (заштрихованная область). Кривая A получена для прибора, изготовленного при недостаточных технологических условиях

Факторы, определяющие эмиссию

В одном из приборов катод не прогревался токами высокой частоты и барий распылялся при вакууме 10^{-2} мм рт. ст. Полученная таким образом поверхность эмиттировала ток меньшей величины (рис. 4, кривая A). Несколько изменялась и форма зависимости $I = f(t)$. Таким образом, степень очистки катода и газа влияет на эмиссию.

Во втором опыте было рассмотрено влияние на эмиссию постепенного удаления слоя Ва на катоде при помощи аномального тлеющего разряда. Опыт производился на приборе, обработанном обычным способом. Контроль состояния поверхности катода производился по величине $V_{кн}$, а также по форме вольт-амперной характеристики тлеющего разряда. Эмиссионный ток определялся через 20 сек и 1 мин по окончании импульса тока.

Зависимости тока эмиссии от $V_{\text{кн}}$ даны на рис. 5; начальные точки зависимостей A_1 и A_2 соответствуют сравнительно большой величине $V_{\text{кн}}$ (67,5 V) и малой эмиссии. Обработка катода тлеющим разрядом постоянного тока приводит к снижению $V_{\text{кн}}$ до 61V и к увеличению эмиссии на $1 \div 1{,}5$ порядка. Это явление наблюдалось на всех приборах. Тренировка, очевидно, распределяет барий по поверхности более равномерно, а также вызывает какие-то структурные или химические изменения, вызывающие резкое усиление эмиссии.

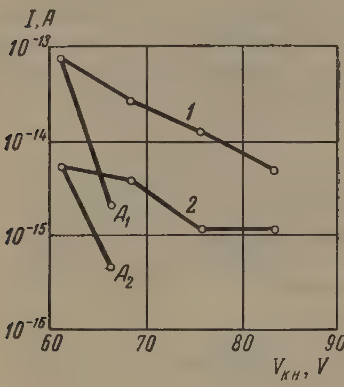


Рис. 5

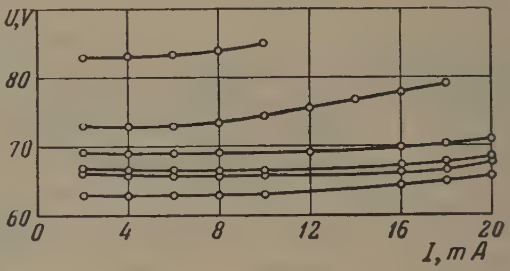


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость эмиссии от $V_{\text{кн}}$: *1* — через 20 сек после окончания возбуждающего импульса; *2* — через 1 мин

Рис. 6. Вольт-амперные характеристики экспериментального прибора, полученные при изучении зависимости $I = f(V_{\text{кн}})$

Величина $V_{\text{кн}} = 61 \pm 2\ V$ наименьшая, которая достигается при обработке; возможно, что ее следует отождествить с точным значением $V_{\text{кн}}$ для пары Ba — Ar. В дальнейшем катод методически разрушался аномальным тлеющим разрядом постоянного тока, что приводило к увеличению $V_{\text{кн}}$ и сильному снижению эмиссии. Интересно, что $\ln I$ в зависимости от $V_{\text{кн}}$ изменяется почти линейно, что дает приблизительно экспоненциальный спад эмиссии от $V_{\text{кн}}$.

Анализ зависимости $I = f\,(V_{\text{кн}})$ и выяснение природы послеразрядной эмиссии можно произвести, если известна связь $V_{\text{кн}}$ с работой выхода поверхности катода φ_0. Гюнтершульце [6] была предложена эмпирическая формула

$$V_{\text{кн}} = C\varphi_0, \tag{3}$$

где C — постоянная для данного газа. Эта формула нуждается в строгой экспериментальной проверке на основе современных данных о $V_{\text{кн}}$ и φ_0.

Если предположить, что формула (3) справедлива, то экспоненциальная зависимость эмиссии от $V_{\text{кн}}$ и, соответственно, от φ_0 указывает на то, что природа эмиссии близка либо к термоэлектронной, либо к автоэлектронной. В настоящее время наиболее вероятным является предположение, что послеразрядная эмиссия при наличии тонких изолирующих пленок представляет собой разновидность эффекта Малтера, т. е. имеет природу автоэлектронной эмиссии [2, 3, 7, 8]. Впрочем, для бариевого катода вопрос нельзя считать полностью выясненным; поэтому весьма полезно накопление экспериментальных данных, которые связывают ток эмиссии со свойствами поверхности катода.

На рис. 6 приводятся вольт-амперные характеристики тлеющего разряда для экспериментальных приборов, из которых видно, что изменение свойств происходит по всей поверхности катода одновременно, так как форма характеристик с увеличением $V_{\text{кн}}$ изменяется незначительно.

Третий опыт был поставлен с целью выявить влияние на эмиссию величины заряда, протекшего через газ при возбуждающем импульсе. При изменении заряда в пределах от 10^{-4} до 10^{-8} С эмиссия осталась практически неизменной. Этот результат может быть объяснен с точки зрения эффекта Малтера: пленка диэлектрика удерживает заряд Q, меньший 10^{-8} С, и зависимость эмиссии от протекшего заряда может обнаружиться при $Q < 10^{-8}$ С. В дальнейшем мы предполагаем продолжить эти исследования.

Московский инженерно-физический
институт

Цитированная литература

1. Чистяков П. Н., Синельников М. В., Рыбинская Ж. Г., Радиотехника и электроника, 4, 870 (1959).
2. Llewellyn-Jones E., Perrelle E., Proc. Roy. Soc. A, **216**, 267 (1953).
3. Paetow H., Z. Phys., **111**, 770 (1939).
4. Энгель А., Штенбек М., Физика и техника электрического разряда в газах, т. II.— ОНТИ, 1936.
5. Malter L., Phys. Rev., **49**, 478 (1936); ibid., **50**, 48.
6. Güntherschulze A., Z. Phys., **24**, 52 (1924).
7. Llewellyn-Jones F., Proc. Phys. Soc. B, **62**, 6, 366 (1949).
8. Morgan G., Harcombe D., Proc. Roy. Soc. B, **66**, 8, 665 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Г. В. СПИВАК, И. А. ПРЯМКОВА и Н. Н. СЕДОВ

О ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОННООПТИЧЕСКОГО КОНТРАСТА ПРИ НАБЛЮДЕНИИ «ПОЛЕЙ ПЯТЕН» НА ЭМИТТЕРАХ

Введение

Вопрос о факторах, определяющих контраст изображения в устройствах типа зеркала с отражающим электродом или эмиссионных электроннооптических системах, интересен тем, что контраст связан с локальным распределением работы выхода по поверхности сложного эмиттера. Для катодной электроники представляет интерес как величина полного тока, так и структура электроннооптического изображения эмиттера. Распределение работы выхода тесно связано с распределением контраста в изображении «полей пятен» на сложных эмиттерах. В ряде случаев на эту картину накладываются эффекты, вызванные другими поверхностными микрополями (псевдоконтраст). Рассмотрим вопрос о контрасте как для эмиссионной, так и квазиэмиссионной (типа зеркала) электроннооптических систем.

Влияние нормальной и тангенциальной компонент электрического поля на кинетику электронов

Величина полного тока с пятнистой поверхности определяется распределением нормальной компоненты локального результирующего поля $E_{z\,\text{рез}}$, составленного из: а) E_{z0} — внешнего однородного поля, б) $E_{z\text{ш}}$ — поля геометрической шероховатости, в) E_{zR} — поля объемного заряда, г) $E_{z\text{з}}$ — поля, возникающего за счет зарядки поверхности внешним пучком или из-за недостаточной ее проводимости, и д) $E_{z\text{к}}$ — контактного поля «пятна». Если коллектор охватывает эмиттер, то локальное тангенциальное поле $E_{\text{т рез}}$ определяет лишь место, куда попадает группа электронов, эмиттированных с рассматриваемого участка поверхности, и не влияет на величину тока. Комбинация ускоряющего поля с полем «пятна» $E_{z\text{к}}$ вызывает аномальный эффект Шоттки*. В области же небольших внешних полей заметно действие поля пятен, которое всегда стремится возвратить электроны на эмиттер. Для преодоления этого эффекта и получения тока насыщения необходимо ускоряющее внешнее поле. «Поля пятен» вызывают, таким образом, искажение кривой «задержки» и ее растягивание и имитируют наличие «электронов с недостаточными энергиями». Непосредственное наблюдение структуры полей пятен описано нами ранее [1].

Поле объемного заряда может вызывать появление минимума потенциала. Тогда величина полного тока определяется уже пробегом $E_{z\,\text{рез}}$ от поверхности эмиттера до координаты минимума потенциала.

Если нормальная составляющая определяет величину тока, то тангенциальная компонента $E_{\text{т рез}}$ характеризует контраст и разрешение изображения. Обычно в электроннооптических системах E_{z0} велико относительно других нормальных составляющих, и v_z у экрана можно счи-

---

* При этом не учитываются другие микрополя (например, поле объемного заряда).

;ать постоянной. Место же экрана, предназначенное электрону, опреде-;яется локальным значением $E_{\text{т рез}}$. Следовательно, контраст и разреше-;ие определяются суммой соответствующих составляющих:

$$E_{\text{т рез}} = E_{\text{тш}} + E_{\text{т}R} + E_{\text{тз}} + E_{\text{тк}}.$$

Возможность подавления сильным внешним полем поверхностных ми-;рополей была рассмотрена в работе [2]. Для гладкой поверхности в от-;утствие «микролинзы» объемного заряда нормальная составляющая $E_{z\text{к}}$;оля пятна сильно ослабляется или подавляется полем E_{z0}, ибо обычно $_{z0} \gg E_{zk}$. На гладкой поверхности ускоряющее поле, лишенное танген-;иальной составляющей, не может, естественно, влиять на тангенциаль-;ую составляющую «поля пятна»*. Лишь комбинацией сильных нор-;альных составляющих электрического и магнитного полей может быть ;олностью подавлено «поле пятна». В этом случае $E_{\text{тк}}$ подавляется** ;олем H_z (см. формулы (7) и (8) в [2]).

Механизм формирования контраста

Зеркало с отражающим электродом может рассматриваться как «ква-;иэмиссионная система». Для понимания механизма формирования кон-;раста картины, наблюдаемой в эмиссионной системе, целесообразно ;ассмотреть «поле пятен» не изолированно, а в сочетании прежде всего ; однородным внешним ускоря-;щим электрическим полем.

«Поле пятна» формируется ;онтактной разностью потенци-;лов: места с малой работой ;ыхода φ заряжаются положи-;льно относительно мест с ;ольшим значением φ. Это вы-;ывает искривление плоских ;квипотенциалей. Контраст соз-;ается лишь тангенциальной ;оставляющей*** «поля пятна». ; зависимости от знака $E_{\text{тк}}$ над ;нным участком эмиттера экви-;отенциали становятся выпук-;ыми (рис. 1, *а*) или вогнутыми ;ис. 1, *б*).

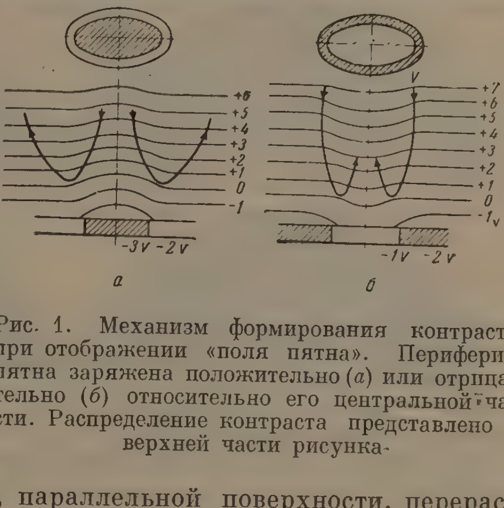


Рис. 1. Механизм формирования контраста при отображении «поля пятна». Периферия пятна заряжена положительно (*а*) или отрицательно (*б*) относительно его центральной части. Распределение контраста представлено в верхней части рисунка.

Поле $E_{\text{тк}}$ вызывает в плоскости, параллельной поверхности, перерас-;еделение плотности освещающего однородного пучка электронов. Элек-;оны уводятся от нормали (рис. 1, *а*) или приближаются к ней (рис. 1, *б*). ;онтраст в «пятне» обусловлен знаком и величиной контактной разности ;тенциалов двух соседних мест. Благодаря начальным скоростям (0,1÷ 0,2 eV) рассеивание пучка происходит не на нулевой эквипотенциали, ; в небольшом слое s, размеры которого определяются из условия $s = \frac{0,1}{E_{z0}}$.

;ким образом, зеркало дает информацию о структуре поля не на самой ;верхности, а на близкой к ней искривленной поверхности, отстоящей ; разных местах на разном расстоянии от электрода. Важно отметить, ;о в случае квазиэмиссионной системы контраст должен быть выше, ;м у эмиссионной, ибо поле в этом случае действует дважды. Контраст при этом увеличивается не вдвое, а несколько меньше, ибо электрон в зеркале, приближаясь к электроду, испытывает сначала действие более слабых, а затем более сильных полей рассеивания. Поэтому по отношению к формированию контраста пути «туда» и «обратно» не полностью эквивалентны.

---

* Утверждение о том, что «поле пятна» подавляется ускоряющим полем [3], не ;тывает наличия $E_{\text{тк}}$, формирующего контраст изображения.

** В обозначениях [2] $E_x = E_{\text{тк}}$.

*** Так как $E_{z0} \gg E_{z\text{к}}$.

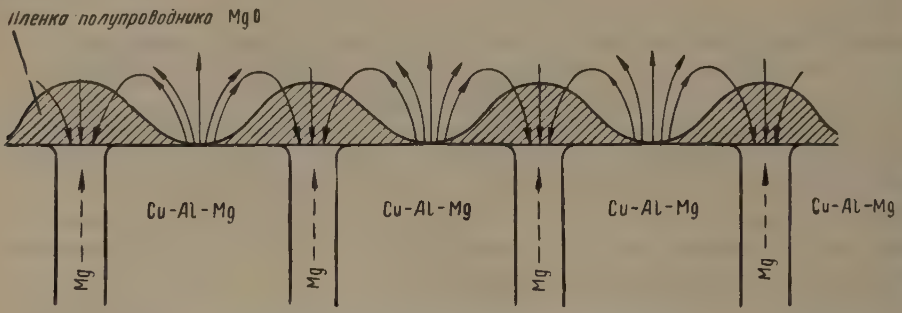


Рис. 2. Модель структуры поверхностного слоя и контактного микрополя пятен на динодах из сплава Cu-Al-Mg

Важным свойством зеркала является то, что микрополе может быт изучено при произвольной температуре. Эмиссионные же характеристик термокатода могут быть использованы для контроля его качества. Отметим, что при высоких температурах термокатода его эмиссионное изображение является суперпозицией изображений микролинз: шероховатости локального объемного заряда и «поля пятен» [4, 5]. Разделение единого изображения на три представляет известные трудности. Для отображения «пятен» более целесообразно применять не эмиссионную систему а зеркало — из-за его более высокого контраста и отсутствия эффект объемного заряда (нет надобности в съеме эмиссии). На основе данных рис. и опираясь на прямые наблюдения ([1], рис. 3, *а*), можно построить модель структуры поверхностного слоя и микрополя «пятен» для динодо из сплава Cu-Al-Mg (рис. 2).

Влияние «поля пятен» на разрешение иммерсионного объектива

При выводе формулы для разрешаемого расстояния в эмиссионно системе $\delta \sim \varepsilon/E_{z0}$ исходят из представления [6] о «центрах эмиссии» на гла кой поверхности, не взаимодействующих друг с другом. Иными словам апертура широкого пучка задается угловым разбросом векторов начал ных скоростей со средней энергией ε. Такое представление, однако, отражает условий, имеющих место у реальных сложных катодов. Центр эмиссии должны быть окружены областью с повышенной работой в хода: возникает «поле пятна», эквипотенциали искривляются, и танге циальная составляющая этого поля также модулирует ширину пучк Если в центральной части «пятна» работа выхода больше, чем на периф рии (например, зерно *Л*-катода, окруженное порами, содержащими Ba то поле пятна, соответственно знаку $E_{\text{тк}}$, уширяет пучок. Поэтому следу ожидать, что

$$\delta \approx \frac{\varepsilon \pm \Delta_{xy}}{E_{z0}}.$$

Поправочный член Δ_{xy} зависит от контактной разности потенциалов да ного места относительно своего окружения. Эта величина может изм няться от долей до нескольких электронвольт. Разрешение является кальной величиной и зависит от структуры «поля пятна». Для термо тодов, где $\varepsilon \sim 0{,}1 \div 0{,}2$ eV, поправка Δ_{xy} является весьма существенн

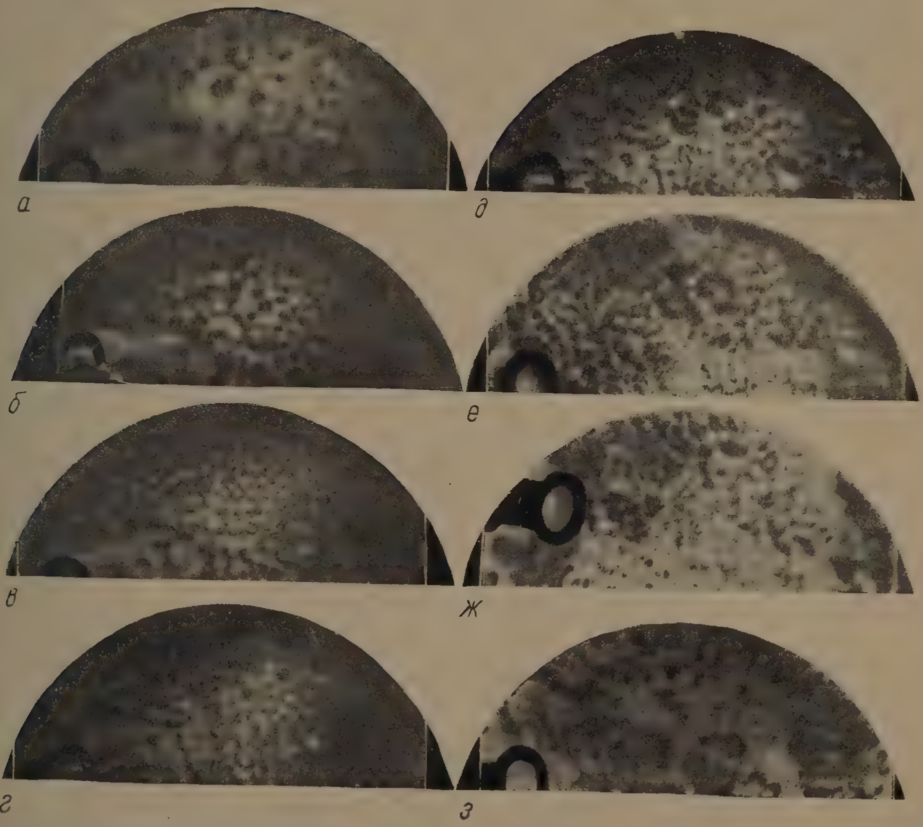


Рис. 3. Зеркальные (*а — д*) и термоэмиссионные (*е — з*) изображения оксидного катода (100×): *а* — $V_н = 0$ V; *б* — $V_н = 1{,}5$ V; *в* — $V_н = 2$V; *г* — $V_н = 2{,}5$ V; *д* — $V_н = 3$ V; — $V_н = 3$ V; *ж* — $V_н = 3{,}5$ V; *з* — $V_н = 5$ V

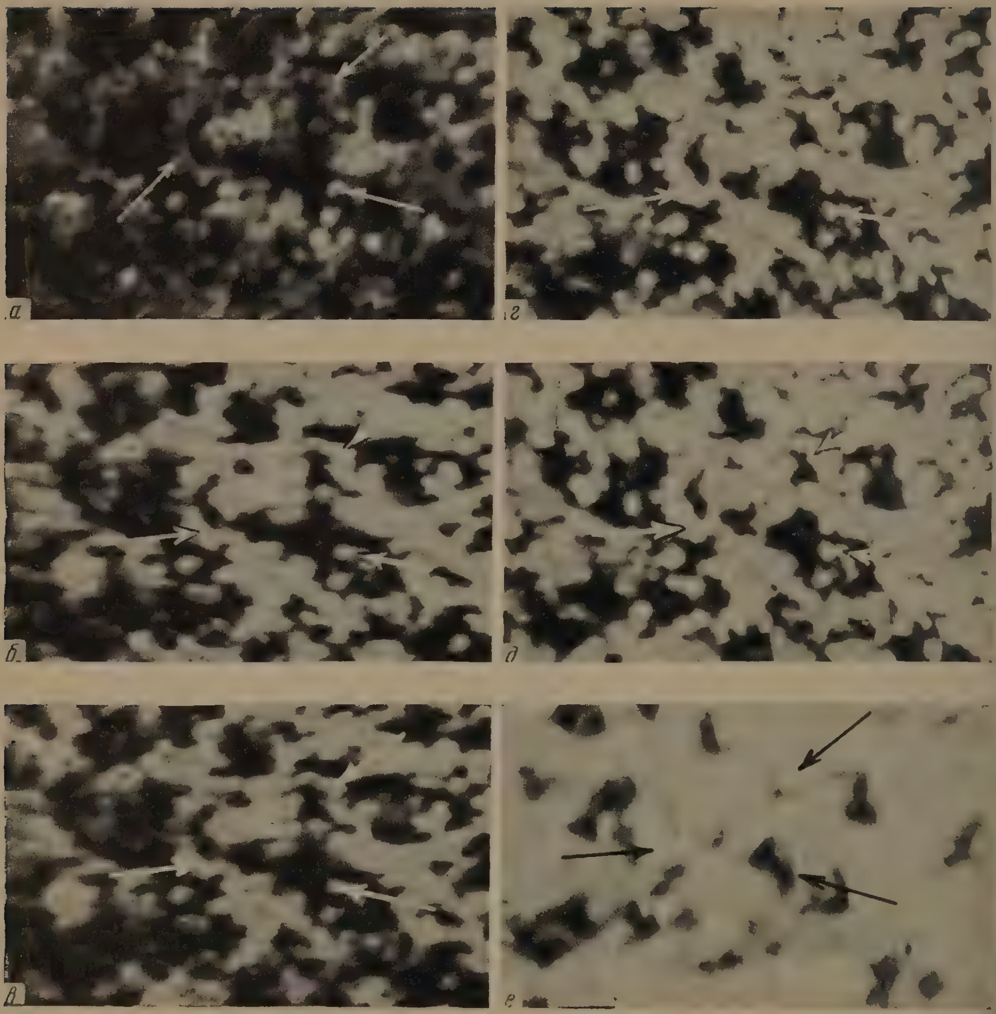


Рис. 5. Фототермоэмиссионные изображения импрегнированного оксидного катода (75 ×): *а* — фотоэмиссия, $t = 20^\circ$: *б* — то же, $t = 300^\circ$; *в* — то же, $t = 550^\circ$; *г* — фотоэмиссия и термоэмиссия, $t = 750^\circ$; *д* — термоэмиссия без освещения, $t = 750^\circ$; *е* — термоэмиссия без освещения, $t = 820^\circ$

Локальные микрополя на эмиттирующих поверхностях

«Поля пятен» на динодах и *Л*-катодах

Эти поля наблюдались нами на полированных, хорошо активированных динодах из медно-алюминий-магниевых сплавов и на слабо шероховатых *Л*-катодах [1]. Контраст соответствует распределению работы выхода согласно рис. 1, *а*. Уменьшение работы выхода по границам «пятна» которые представляются светлыми, обусловлено диффузией на поверхность компоненты с пониженной работой выхода. Можно считать, что контраст на достаточно гладких поверхностях целиком определяется «полями пятен» и правильно отражает распределение работы выхода.

Микрополя на шероховатых оксидных катодах и сопоставление зеркальных, термо- и фотоэмиссионных изображений

Формирование контраста «эмиссионного центра» обусловлено сочетанием «микролинз»: полей пятен, микрогеометрии, объемного заряда. Сравнение вторично- и термоэмиссионных изображений привело к выводу о том, что контраст во вторичноэмиссионном изображении в основном формируется за счет шероховатости, а в термоизображении — за счет неоднородности работы выхода, т. е. за счет «полей пятен». Однако общее распределение «эмиссионных центров» повторяет рельеф поверхности. Было показано также, что вторично-эмиссионное изображение может иметь нерезкий характер из-за зарядки поверхности недостаточно хорошо активированного катода [4, 5].

С целью выявления механизма образования контраста изображения оксидного катода интересно провести сопоставление зеркального и эмиссионного изображений. Шероховатости исследованного катода имели размер порядка 10—20 μ. Катод исследовался в режиме, при котором отражающий электрод имел потенциал цилиндра Венельта. Из-за сильной зарядки поверхности вначале не удалось получить зеркальное изображение неактивированного холодного катода. После небольшого прогрева (до 200°) удалось наблюдать улучшение зеркального изображения и появление новых деталей. Температура измерялась термопарой хромель — алюмель.

Был получен ряд зеркальных изображений оксидного катода при разных температурах, модулируемых напряжением тока накала $V_н$ (рис. 3). Во всех случаях фотопластинка помещалась непосредственно под пучком. Нерезкое изображение на рис. 3, *а* и *б* вызвано зарядкой внешним электронным лучом плохо проводящей поверхности. По мере прогревания катода и улучшения его проводимости «облачность» заметно уменьшается (рис. 3, *в* — *д*). На всех фотографиях зеркального изображения видны одни и те же «центры», несколько меняющие свою конфигурацию по мере повышения температуры катода. Интересно сопоставление фоторафий катода при одной и той же температуре, но в разных режимах: еркальном *е* и термоэмиссионном *ж*. При температуре около 500° интенивность последнего была слабой и «зеркальное» изображение его подавяло. Поэтому при нагретом катоде удалось сперва сфотографировать еркальное изображение (экспозиция ~ 20 сек), а затем, выключив перичный пучок,— термоизображение (экспозиция ~ 120 сек). Оба изобажения сходны одно с другим (см. отмеченное место). Следовательно, контраст в этих условиях формируется на шероховатых оксидных каодах одинаковыми процессами.

На рис. 3, *ж* и *з* представлены термоизображения при более высоких емпературах. Их характер уже отличается от зеркального. Интерпретиовать природу контраста изображения мы должны за счет суперпозиции икрополей всех указанных выше типов.

Аналогичное сопоставление было проведено при помощи комбинироанного электронного микроскопа, где можно было наблюдать изучаемую поверхность в фото-и термоэмиссиях. Конструкция прибора несколько отличалась от известных из литературы [7].

Микроскоп представлял собою металло-стеклянный прибор с двумя ступенями увеличения (рис. 4). Благодаря наличию стеклянной оболочки *1* в приборе удавалось поддерживать вакуум порядка 10^{-6} мм рт. ст. Внутри находилась заранее смонтированная и тщательно съюстированная электроннооптическая система. Ее основой являлся тонкостенный

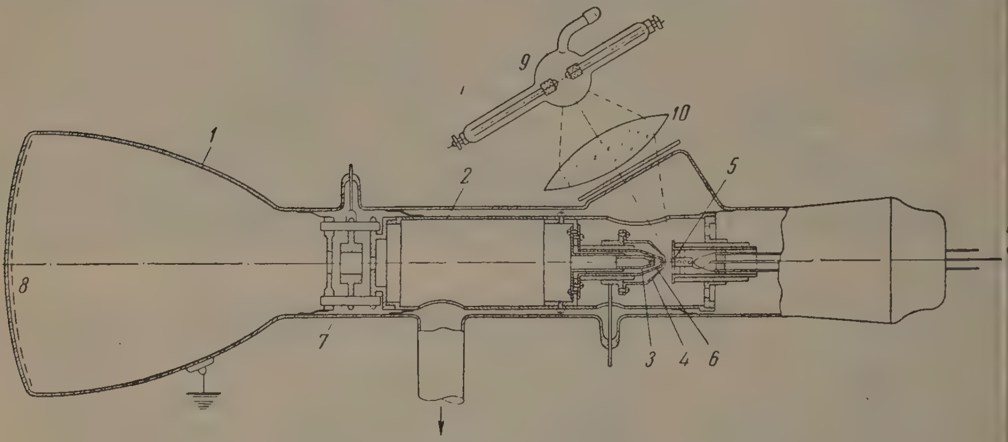


Рис. 4. Устройство комбинированного фототермоэмиссионного микроскопа

цилиндр *2* из нержавеющей стали, к которому крепились все электроды Анод *3* и фокусирующий электрод *4* иммерсионного объектива имели ко ническую форму, удобную для освещения катода. Катод *5* помещался керамическом изоляторе и мог подогреваться вольфрамовой спиралью

В микроскопе была предусмотрена возможность постановки апертур ной диафрагмы *6*. Все электроды можно было при помощи винтов цен трировать по оси цилиндра. Юстировка производилась при помощи мик роскопа.

На второй конец стального цилиндра навинчивалась отдельно смон тированная одиночная линза *7*. Общее увеличение могло меняться о 50× до 500×. Фотоэмиссия вызывалась источником ультрафиолетовог света в виде ртутной лампы СВДШ-250. Ее свет концентрировался свето сильной кварцевой линзой. Для пропускания ультрафиолета через сте лянную стенку колбы микроскопа в последнюю было впаяно окно из уви левого стекла. Чтобы лучи видимой части спектра не засвечивали экра освещение производилось через светофильтр УФС-1.

Изображение наблюдалось на флуоресцирующем экране *8*. Свет с источника *9* попадал на катод, проходя через линзу *10*.

Подобная конструкция позволила сочетать преимущества стеклян ной системы — простоту и высокий вакуум — с преимуществами мета лической системы, обладающей хорошей юстировкой и наличием дву ступеней увеличения*.

Нами наблюдалась поверхность импрегнированного оксидного като в фото- и в термоэмиссии. Изображение катода в фотоэлектронах при ком натной температуре показано на рис. 5, *а*. Затем температура катода п вышалась. При нагревании до небольших температур, когда еще не на людалось заметной термоэмиссии, импрегнированный катод, так же ка и обычный оксидный, обнаружил значительное увеличение фотоэмиссии [8

По мере увеличения температуры катода, к фотоэмиссии присоедин лась также термоэмиссия. На рис. 5, *г* показано такое смешанное изо ражение катода. Выключив освещение, мы получаем термоэмиссионное изображение катода (рис. 5, *д*). Сравнивая одни и те же места катода, отмеченные стрелками, мы видим, что изображения практически совпадают.

---

* Авторы выражают благодарность Н. В. Сигаревой, принимавшей участие в ко струировании этого прибора.

При дальнейшем увеличении накала возможно появление объемного заряда у поверхности катода; при этом микролинзы объемного заряда вызывают расфокусировку изображения (рис. 5, *е*).

Совпадение изображений катода в фото-и термоэмиссии говорит о том, что в обоих случаях в образовании изображения играют роль одни и те же факторы. Такими факторами могут быть: геометрический рельеф поверхности катода, «поля пятен», а также электрические микрополя другого происхождения. Так как импрегнированный катод имеет довольно гладкую поверхность, то можно предположить, что в образовании изображения в обоих случаях основную роль играли два последних фактора. При достаточном накале катода к ним может присоединиться также действие микролинз объемных зарядов [4, 9].

Типичные случаи формирования и обращения контраста при суперпозиции микрополей

Поверхность может быть: 1) гладкой, при наличии «полей пятен» и микролинз объемного заряда, 2) шероховатой с «полями пятен» и объемным зарядом. В обоих случаях на структуре микрополей сказываются: а) сильное локально действующее внешнее поле (нормальный и аномальный эффекты Шоттки), б) отравление и ионная бомбардировка катода.

Наиболее простым является случай: хороший вакуум, гладкая поверхность, наличие «полей пятен». Такие условия реализованы при зеркальном наблюдении «полей пятен» медно-алюминиймагниевых динодов [1]. Случай шероховатой поверхности с «полями пятен» мы наблюдаем на зеркальном изображении (рис. 3, *в*, *г*, *д*), а с добавлением микролинз объемного заряда на эмиссионном изображении (рис. 3, *ж*, *з*).

На контрасте сказываются и условия „*а*“ и „*б*“.

С целью разъяснить сходство *д* и *е* на рис. 3 рассмотрим подробнее сочетание влияния на контраст: «поля пятен» и микрогеометрии. В случае заметной шероховатости на контрасте будет сказываться влияние $E_{z\text{ш}}$ благодаря возможному эффекту Шоттки, уменьшающему работу выхода и влияющему на «поле пятна», и поля $E_{\tau\text{ш}}$ — из-за искривления эквипотенциалей.

Рассмотрим два предельных случая *А* и *В*.

Случай *А*. Поле шероховатостей не сказывается на величине работы выхода, а меняет лишь за счет микрогеометрии кривизну эквипотенциалей. Тогда возможны четыре основные комбинации формирования контраста суммарным полем шероховатости «пятна». Ось острия или впадины шероховатости может совпадать соответственно с осью, изображенной на рис. 1, *а* или *б*; тогда контрасты складываются или вычитаются в зависимости от того, как шероховатость деформирует кривизну эквипотенциалей, созданных «пятном», в «фазе» или «антифазе».

Случай *В*. Поле шероховатости столь велико, что оно само формирует на эмиттере места с пониженной работой выхода. Тогда контраст, созданный первоначальными «полями пятен», не существен по сравнению с контрастом, созданным вновь возникшими центрами эмиссии. Если сильное поле создано за счет острия, то формирование контраста в свою очередь определяется эффектом двух противоположных факторов: у острия эквипотенциали имеют выпуклую форму, что снижает контраст, а падение работы выхода в этом месте ведет к усилению контраста. В том случае, когда сильное поле создано двойным слоем, искривлений эквипотенциалей нет, и контраст определяется лишь эффектом уменьшения работы выхода внешним полем и возможным переходом к автоэмиссии.

Таким образом, становится понятным, как это отмечалось [4, 5], почему контраст в картине шероховатого оксидного катода модулируется микрогеометрией.

В самом деле, в местах, где локальное поле шероховатости невелико, контраст, создаваемый в первую очередь «полем пятна», усиливается там, где выступ окружен областью с пониженной работой выхода или впадина обрамлена областью с повышенной работой выхода. Иными словами, контраст усиливается тем, где «поле пятна» находится в «фазе» с полем шероховатости.

На рис. 3, *ж* и *з* видно, что с увеличением температуры эмиттера размеры светлых участков увеличиваются, что, по-видимому, связано с эффектом микролинз пространственного заряда.

При изменении расстояния отображаемой плоскости от катода происходит обращение контраста микролинз объемного заряда [4, 9] и шероховатостей [10]. Исходя из модели «поля пятна», следует ожидать и для него эффекта обращения, ибо в случае, изображенном на рис. 1, *а*, структура эквипотенциалей аналогична полю острия, а в случае рис. 1, *б* — полю впадины.

Ясно, что нерезкость картины не всегда может быть приписана локальному объемному заряду, так как микролинзы могут обладать разными фокусными расстояниями, а изображение является суперпозицией всех трех типов микролинз.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Спивак Г. В., Прямкова И. А., Лепешинская В. Н., Докл АН СССР, **130**, 751 (1960).
2. Спивак Г. В., Любченко В. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 697 (1959)
3. Попов Б. Н., Дружинин А. В., Радиотехника и электроника, **3**, 108 (1958).
4. Спивак Г. В., Дубинина Е. М., Сбитникова И. С., Прямкова И. А., Виноградов Д. П., Радиотехника и электроника, **3**, 107 (1958).
5. Сбитникова И. С., Дубинина Е. М., Спивак Г. В., Фетисо Д. В., ПТЭ, № 5, 78 (1958).
6. Электронная микроскопия. Под ред. А. А. Лебедева. гл. VI — Гостехтеоретиздат, М., 1954.
7. Быховская Л. Н., Кушнир Ю. М., Ж. техн. физ., **25**, 2477 (1955) то же, **152**, 1 (1958).
8. Птицын С. В., Пантелеев Н. Н., Труды совещания по катодной электронике, стр. 25.— Изд. АН УССР, Киев, 1952.
9. Виноградов Д. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 722 (1959).
10. Виноградов Д. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 10 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. Д. МОРГУЛИС и А. Г. НАУМОВЕЦ

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АДСОРБИРОВАННЫХ НА ВОЛЬФРАМЕ ПЛЕНОК КИСЛОРОДА

1. Введение. Методика исследования

В связи с рядом важных задач современной катодной и полупроводниковой электроники, а также физики высокого и сверхвысокого вакуума, в последние годы большое внимание начинают уделять интересному комплексу вопросов о воздействии разных газов при низких и сверхнизких давлениях на поверхность различных твердых тел. Подобные исследования имеют обычно своей целью выяснение следующих трех, независимых друг от друга вопросов: 1) кинетики образования и удаления адсорбированных газовых пленок, 2) природы происходящих на поверхности с участием этих пленок химических реакций и 3) изменения электронных свойств изучаемых поверхностей под влиянием этих пленок.

Настоящая работа посвящена в основном первому из перечисленных вопросов в применении к кислороду на вольфраме (третьему вопросу посвящена наша работа [1]). Выбор системы диктовался ее большой важностью с точки зрения понимания характера важного для нас воздействия химически активного электроотрицательного кислорода в области очень низких давлений на поверхность вольфрама; последний является очень удобным для исследования и очень важным для электроники материалом. Работы [2] по данному вопросу нас не удовлетворяли.

В несколько ином, более тщательном методическом плане была задумана наша работа; ее стимулировали также странные, на первый взгляд, данные о весьма малом выходе поверхностной химической реакции отравляющего воздействия кислорода на термоэлектронную эмиссию эффективных оксидного и металло-пористого катодов [3].

Известно, что скорость образования поверхностной адсорбированной пленки (в $см^{-2}$ $сек^{-1}$) путем конденсации из газовой фазы может быть записана в виде

$$N = \frac{dn}{dt} = \nu\sigma = \frac{p}{\sqrt{2\pi MkT_0}}\gamma f(\theta)\, e^{-E/kT}, \tag{1}$$

где p и T_0 — давление и температура газа; γ — коэффициент конденсации; $f(\theta)$ — функция, характеризующая зависимость вероятности конденсации от степени заполнения θ подложки пленкой (при $\theta = 0$ $f(\theta) = 1$); E — энергия активации асдорбции; n — поверхностная концентрация адсорбированных атомов; величина

$$\sigma = \gamma f(\theta)\, e^{-E/kT} \tag{2}$$

носит название вероятности конденсации. Исследование входящих в (2) параметров дает возможность выяснить интересные особенности кинетики и природы адсорбции атомов на поверхности.

В настоящей работе нами были применены методы контактного потенциала и частичноионизационной вспышки. Использованная в работе экспериментальная лампа (рис. 1) содержала исследуемую длинную прокатанную вольфрамовую ленту *1*, электронную пушку *2*, позволявшую измерять контактный потенциал *W* ленты методом сдвига вольт-амперной характеристики электронного тока на ее поверхность; манометр Альперта *3* для измерения давления газов в лампе в низком и сверхнизком диапазонах как в процессе адсорбции, так и в момент вспышки (им же производилась ионизационная откачка нашей лампы), и никелевую трубочку *4*, заполненную перекисью бария, при нагревании которой возможно регулируемое выделение в объем лампы чистого кислорода при нужном давлении. Кроме того, позднейшие конструкции этой лампы содержали дополнительно небольшой ионно-сорбционный титановый насос и омегатронную систему для непосредственного контроля степени чистоты кислорода в лампе в процессе самого исследования.

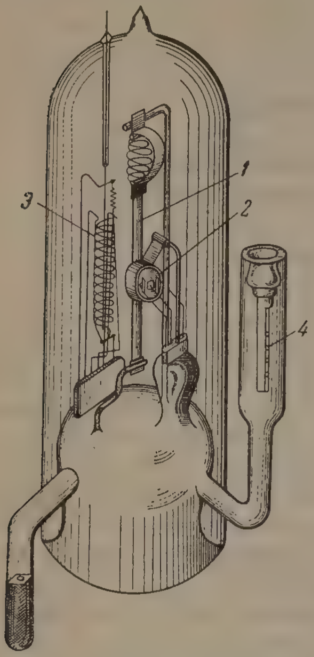


Рис. 1. Экспериментальная лампа упрощенной конструкции

Режим получения чистого кислорода из нашего источника отрабатывался предварительно (Б. А. Чуйков) при помощи нашего высоковакуумного масс-спектрометра [4]. В результате, как видно из представленной на рис. 2 масс-спектрограммы, в области использованных нами давлений кислорода $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ мм, последний содержал практически одну только примесь — окись углерода, причем в совсем небольшом количестве. Наличие заметной примеси окиси углерода в кислороде — неприятная угроза чистоте подобных исследований: примесь CO могла неконтролируемо получаться [5] в результате конверсии кислорода на накаленных вольфрамовых, с малой примесью углерода, нитях ионного источника и ионизационного манометра. Сравнительная чистота нашего кислорода видна еще и из специально для этого проделанных опытов с омегатронной системой в лампе непосредственно в процессе измерения контактного потенциала (см. ниже), не говоря уже о других, косвенных данных (Я. М. Кучеров), о которых мы сообщим в другом месте. Кстати, это явление конверсии заметно уменьшается в процессе работы W-нитей в атмосфере O_2 вследствие постепенного выгорания примеси C.

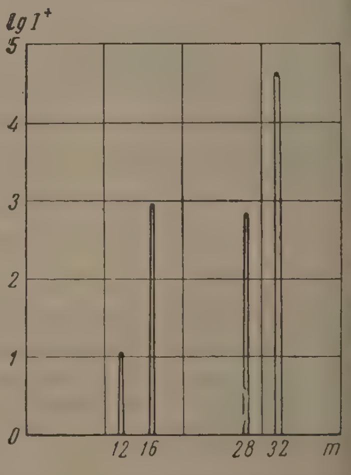


Рис. 2. Масс-спектрограмма использованного кислорода в логарифмическом масштабе

Манометр Альперта, помещавшийся в непосредственной близости от W-ленты, градуировался с учетом кислородной атмосферы по манометру ЛМ-2; градуировка последнего была нами произведена по данным лаборатории завода-изготовителя. В процессе изготовления и откачки нашу экспериментальную лампу очень долго и жестко тренировали в соответствии с требованиями сверхвысоковакуумной техники. В результате давление газового фона доводилось в лампе до уровня $\sim 10^{-9}$ мм рт. ст., т. е. гораздо меньшего, чем давление кислорода ($10^{-6} \div 10^{-8}$ мм рт. ст.).

После проведения каждого опыта имевшийся в лампе кислород мог быть легко удален при помощи внутренней откачки, а W-лента очищена путем кратковременного высокотемпературного накала; затем кислород мог быть снова введен из своего источника и т. д. Все изложенные результаты многократно воспроизводились, что, в частности, подтверждало постоянство структуры (шероховатости) нашей W-ленты, которую предварительно (в процессе изготовления лампы) очень жестко тренировали.

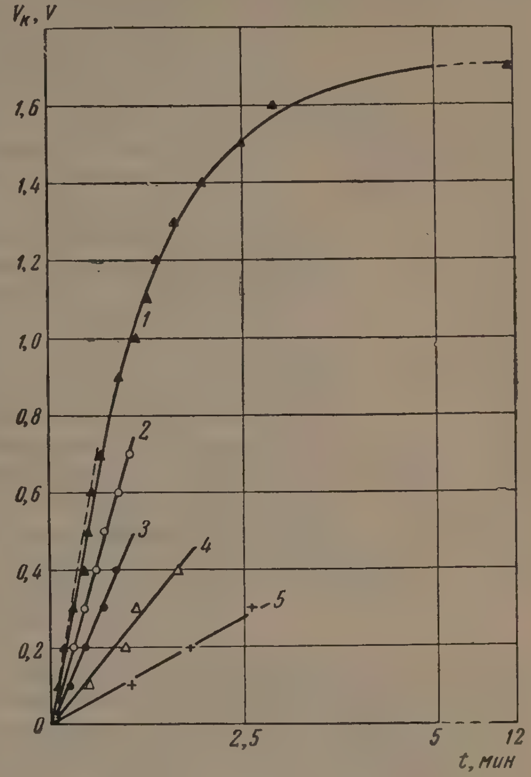


Рис. 3. Зависимость контактного потенциала от времени адсорбции кислорода при различных его давлениях: *1* — $3{,}6\cdot10^{-7}$ мм рт. ст; *2* — $2{,}4\cdot10^{-7}$; *3* — $1{,}8\cdot10^{-7}$; *4* — $9\cdot10^{-8}$; *5* — $6\cdot10^{-8}$

Если судить по нашим данным для Ba — W (В. К. Медведев), то адсорбционные свойства (энергия адсорбции и ее зависимость от θ) подобной W-ленты мало отличаются от случая монокристаллической W-ленты. Наконец, контрольные опыты (Ю. С. Ведула) показали практическое отсутствие какого-либо влияния возможных продуктов испарения, попадавших на ленту из нитей ионизационного манометра и электронной пушки.

2. Кинетика образования адсорбированных на вольфраме пленок кислорода

Как уже упоминалось выше, нами в основном применялся метод контактного потенциала $V_к$. Этот метод сводился к определению изменения этой величины со временем t экспозиции предварительно очищенной W-ленты в атмосфере чистого кислорода при постоянном давлении p. В случае, когда W-лента была при своей экспозиции в холодном (300° K) состоянии, для искомой зависимости $V_к = f(t)$ получалась типичная кривая *1*, представленная на рис. 3.

Важно отметить, что в своей начальной части эта кривая имеет явно выраженный линейный характер; лишь потом без заметных нерегулярностей она начинает постепенно переходить в насыщение, соответствующее хорошо известному для системы O — W значению $V_{кт} \approx 1{,}7$ V. На этом же рисунке представлено семейство начальных, действительно линейных частей *2*—*5* подобной же зависимости для разных давлений кислорода, но при постоянной температуре подложки 300° K. Наконец, пунктирной прямой представлена начальная часть контрольной зависимости $V_к = f(t)$, определенная при $p = 5\cdot10^{-7}$ мм рт. ст. в условиях, когда в процессе самих измерений при помощи омегатронной приставки было показано, что в лампе практически содержится только кислород; эта прямая по своему ходу не отличается заметно от соответствующих сплошных прямых рис. 3.

Определим начальные угловые коэффициенты

$$\alpha_0 = \left(\frac{dV_к}{dt}\right)_{t=0}$$

этого семейства прямых и построим их зависимость от давления кислорода; последняя, как видно из рис. 4, линейна; также ее график прямой проходит через начало координат. Можно показать, что, зная угловой коэффициент последней прямой, можно оценить интересующие нас вероятность σ и коэффициент γ конденсации кислорода на вольфраме. В самом деле,

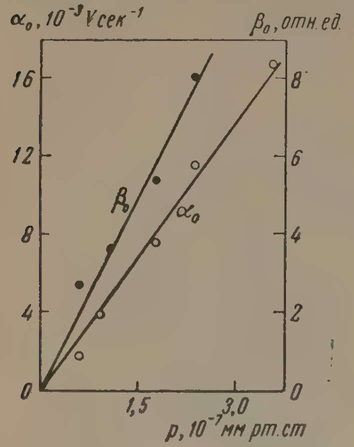


Рис. 4. Зависимость факторов α_0 и β_0 от давления кислорода

$$V_{\text{к}} = 4\pi\mu n, \tag{3}$$

где μ — дипольный момент адсорбированных атомов или молекул, который в общем случае может зависеть от их концентрации n. Отсюда, с учетом (1), угловой коэффициент временно́й зависимости равен

$$\alpha = \frac{dV_{\text{к}}}{dt} = 4\pi\mu \frac{dn}{dt} = 4\pi\mu\nu\sigma. \tag{4}$$

Однако в нашем случае в начальной ($t = 0$) части адсорбционной кривой несомненно происходит спонтанный распад молекулы кислорода на два атома*, $f(\theta) = 1$, энергия активации адсорбции $E = 0$ и $\mu = \mu_0$. Поэтому здесь $\sigma = \gamma$ и угловой коэффициент прямой рис. 4 оказывается равным

$$\frac{d\alpha_0}{dp} = 4\mu_0 \sqrt{\frac{2\pi}{MkT_0}}\,\gamma = A\gamma\,, \tag{6}$$

откуда можно определить интересующее нас значение величины γ. К сожалению, для этого требуется еще предварительное знание величины μ_0, которое неоткуда заимствовать и невозможно, как мы увидим ниже, измерить (например, методом вспышки). Поэтому произведем оценку этой величины на основании соотношения

$$\mu_0 = \frac{V_{\text{к}m}}{4\pi n_1} \frac{t_1}{t_2} \approx 0{,}7\, D;$$

здесь величина $V_{\text{к}m} \approx 1{,}7$ V отнесена к моноатомному покрытию; $n_1 \approx \approx 1{,}0 \cdot 10^{15}$ ат см$^{-2}$; t_1 и t_2 — времена перехода к значению $V_{\text{к}m}$ кривой I и ее экстраполированной прямолинейной части. Принятое здесь значение n_1 соответствует почти всем последним оценкам этой величины для O — W [2], с учетом диссоциации находящейся на поверхности молекулы на атомы.

Подставляя в (6) эти данные, мы приходим к значению коэффициента конденсации кислорода на вольфраме $\gamma \approx 0{,}05 \lesssim 0{,}1$. Последний заведомо значительно меньше единицы и никак не может приблизиться к ней, даже при самой пессимистической оценке нашей невольной ошибки в определении величины n_1 и давления кислорода. Для сравнения укажем, что на основании приведенных в [2] данных получаются значения $\gamma \approx 0{,}2 \div \div 0{,}6$, т. е. бо́льшие нашего, хотя в литературе иногда встречаются ука-

---

* Это видно хотя бы из рассмотрения кругового процесса, состоящего из адсорбции молекулы O_2 на W, ее последующей диссоциации на поверхности W на два атома, десорбции последних и их соединения в молекулу O_2. Отсюда баланс энергии запишется в виде

$$Q_{\text{м}} - q' - 2Q_a + q = 0, \tag{5}$$

где $q = 5{,}1$ eV; $Q_a \approx 6{,}5$ eV, т. е. $q' < 0$.

зания и на заметно меньшие и близкие к нашему значения, например для кислорода на кремнии [6].

Получение заметно меньших единицы значений для коэффициента конденсации O_2 на W является, вообще говоря, весьма удивительным. В самом деле, можно было думать, что в этом случае, когда энергия адсорбции основной пленки при $\theta = 0$, достигает больших значений (порядка 5÷7 eV), а падающие молекулы имеют очень малую среднюю тепловую энергию, будет иметь место полная адсорбция без всякого отражения, т. е. $\gamma = 1$. Для объяснения полученного результата можно высказать разные предположения, однако утверждать что-либо определенное по этому интересному вопросу пока еще нет никаких оснований. Вместе с тем значение $\gamma < 1$ является, по-видимому, выражением какой-то общей закономерности, так как оно имеет место и для других газов N_2, H_2 и CO на W [7]. С другой стороны, теоретическая интерпретация этого явления представляется пока еще невозможной ввиду фактического отсутствия соответствующих теоретических исследований [8]. Наконец, укажем, что малым значением величины γ объясняется, по-видимому, малая скорость химического взаимодействия кислорода с эффективными термоэлектронными катодами (см. выше). Здесь обнаруживается некоторый параллелизм между скоростями конденсации и поверхностной химической реакции, требующей, очевидно, тесного взаимодействия между реагирующими партнерами.

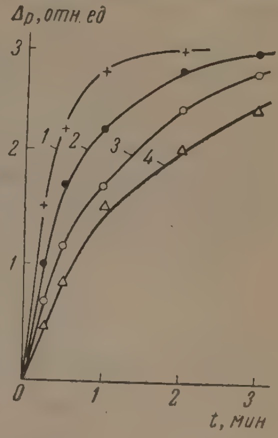


Рис. 5. Зависимость вспышки от времени адсорбции кислорода при различных давлениях: *1* — $2{,}4 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.; *2* — $1{,}8 \cdot 10^{-7}$; *3* — $1{,}1 \cdot 10^{-7}$; *4* — $5{,}4 \cdot 10^{-8}$

В связи с большой распространенностью метода ионизационной вспышки, применяемого как для определения вероятности конденсации в разных системах [7], так и для определения давления конденсируемой доли остаточных газов в сверхнизком диапазоне [9], мы решили испытать его и для нашей системы O — W. Однако при использовании этого метода необходимо иметь в виду следующее: разогрев подложки — «вспышка» требует обычно хотя и малого, но все же конечного времени, когда параллельно может происходить частичное поглощение десорбируемого газа стенками баллона и электродами лампы. Последнее тем более неприятно, что его степень может меняться в процессе работы вследствие постепенного насыщения и может быть разной в разных лампах и для разных газов. Все это весьма сложным образом скажется на временно́м ходе непосредственно измеряемого нами скачка — вспышки давления Δ_p и делает метод вспышки неоднозначным и требующим большой осторожности при своем применении, особенно в случае нашей системы O — W, где еще дополнительно, при высокой температуре вспышки ($\sim 2400°$ K), сильно возрастает вероятность различных поверхностных химических реакций.

В наших качественных опытах с применением этого метода мы чисто эмпирически понимали под величиной Δ_p ее амплитудное значение, определенное при помощи электронного осциллографа. Параллельно данным рис. 3 была поэтому определена также и зависимость величины Δ_p от времени предварительной адсорбции кислорода на вольфраме, при $T = 300°$ K и разных значениях давления p.

На рис. 5 представлено полученное подобным путем семейство этих кривых (Δ_p в произвольных единицах); последние, как показывает отдельная проверка, аналогично кривым рис. 3, вначале практически линейны, а затем постепенно переходят в насыщение Δ_{pm}. Определим теперь начальные угловые коэффициенты $\beta_0 = \left(\frac{d\Delta_p}{dt}\right)_{t=0}$ этого семейства кривых и построим их зависимость от давления; последняя, как видно из рис. 4, также линейна, и ее график проходит через начало координат. Можно показать, что в принципе из углового коэффициента последней прямой также возможно определение коэффициента конденсации γ. В самом деле, пусть

$$\Delta_p = \frac{nS}{V} kT \tag{7}$$

это имело бы место при полном отсутствии поглощения и химических реакций десорбируемого газа; здесь S — поверхность W-ленты; V — объем лампы. Таким образом, угловой коэффициент кривых рис. 5, при учете (1), равен

$$\beta = \frac{d\Delta_p}{dt} = \frac{S}{V} kT \frac{dn}{dt} = \frac{S}{V} kT\nu\sigma. \tag{8}$$

Следовательно, угловой коэффициент прямой рис. 4, с учетом указанного выше, равен

$$\frac{d\beta_0}{dp} = \frac{2ST}{V}\sqrt{\frac{k}{2\pi MT_0}}\,\gamma = \beta\gamma, \tag{9}$$

откуда и возможно определение коэффициента конденсации γ. Однако в силу указанных выше причин мы не считаем еще возможным на этом этапе работы использовать данные рис. 4 и 5 для определения величин γ и ограничимся пока только важным фактом пропорциональности величины β_0 давлению, даже в случае системы O — W.

3. Некоторые свойства адсорбированных на вольфраме пленок кислорода

Наряду с рассмотренным выше (рис. 3) семейством кривых $V_к = f(t)$ при постоянной температуре подложки, но разных давлениях кислорода рассмотрим сейчас семейство этих же кривых, определенных при постоянном давлении $p = 3{,}6 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., но разных температурах подложки — от 300 до 1500° K. При $T > 1500°$ K W-подложка уже сама начинала давать заметную и искажающую наши измерения термоэлектронную эмиссию. Полученные при этом результаты представлены на рис. 6; при их рассмотрении обращают на себя внимание следующие обстоятельства.

1. Во всем этом весьма широком интервале температур начальный угловой коэффициент кривых на рис. 6 $\alpha_0 = \left(\frac{dV_к}{dt}\right)_0$ остается совершенно неизменным. На основании (2) и (4) это обстоятельство должно означать: а) постоянство коэффициента конденсации γ, т. е. его независимость от температуры подложки; б) практическое равенство нулю энергии активации E адсорбции O_2 на W и в) отсутствие заметного образования поверхностных пленок окислов вольфрама и окиси углерода, имеющих, естественно, совершенно различные электронные свойства. Важно подчеркнуть, что отсутствие в наших условиях (при $T \leqslant 1500°$ K) заметных химических реакций кислорода с вольфрамом следует также и из [10], а кислорода с углеродом в вольфраме — из произведенных у нас омегатронных измерений (Я. М. Кучеров).

2. С ростом температуры подложки предельное значение величины $V_{кт}$ сначала (при $T \lesssim 1100°$ K) остается постоянным, и лишь затем начинает постепенно падать, очевидно, вследствие заметной десорбции кислорода. При этом каждое из значений $V_{кт}$ соответствует известному со-

стоянию динамического равновесия между адсорбцией O_2 из газовой фазы, с одной стороны, и температурной десорбцией, с другой стороны. Для большей наглядности последнего результата на рис. 7 сплошными кривыми представлены зависимости $V_{\text{к}m}$ от T для двух разных значений p, имеющие совершенно понятный характер. Здесь обращает на себя внимание монотонный ход этой зависимости во всем интервале значений $T = 300 \div 1500°$ K. С другой стороны, полученные методом рис. 5 значения величины предельной вспышки Δ_{pm} изменяются с температурой так, как представлено на рис. 7 монотонной пунктирной кривой; последняя качественно вполне аналогична сплошным кривым для $V_{\text{к}m}$. Все это, как нам думается, не соответствует сделанному на основании наблюдений автоэлектронной эмиссии [11] заключению о том, что возможно заметное образование второй адсорбированной пленки кислорода на вольфраме, с пониженной ($Q \approx 2{,}3 \div 2{,}5$ eV) энергией адсорбции и, соответственно, пониженной (≈ 750°K) температурной областью десорбции.

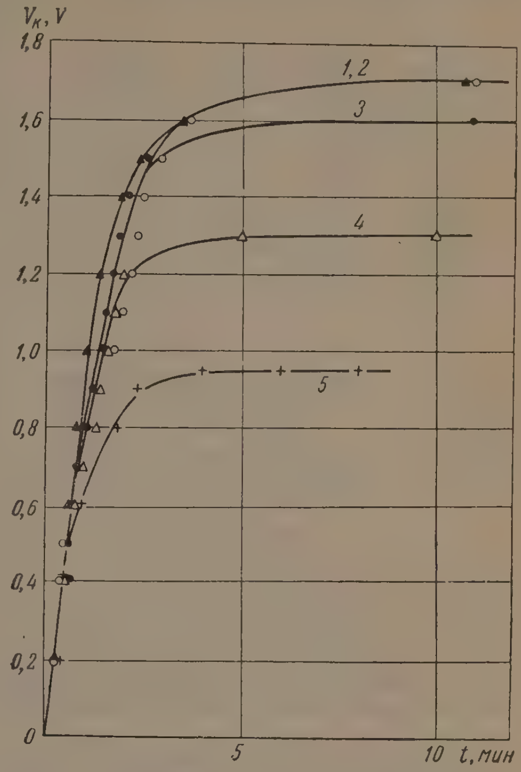


Рис. 6. Зависимость контактного потенциала от времени адсорбции кислорода и температуры W-подложки: 1 — 300° K; 2 — 1080° K; 3 — 1220° K; 4 — 1350°K; 5 — 1470° K

Более того, этой второй, низкотемпературной, фазы адсорбции значительного количества (второй молекулярной пленки) O_2 на W мы не смогли обнаружить также и методом вспышки до $T \approx 1500°$ K; индикация последней производилась как интегральным методом по манометру Альперта, так и дифференциальным по омегатрону, настроенному на O_2. Это, например, видно из рис. 8 (Я. М. Кучеров), где представлена зависимость секундной вспышки по манометру Альперта от ее температуры

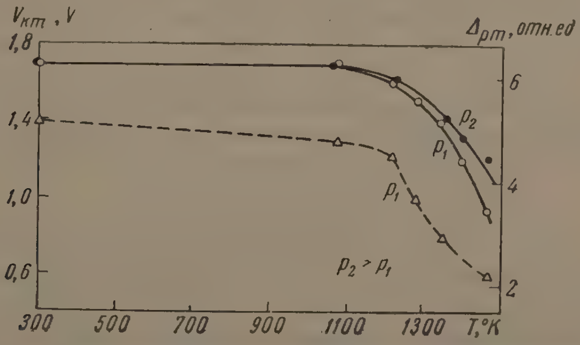


Рис. 7. Зависимость предельного контактного потенциала (сплошные кривые) и вспышки (пунктир) от температуры подложки

для случаев, проверенных по омегатрону, специально полученного конверсией, чистого CO при $p = 2 \cdot 10^{-7}$ мм (кривая *1*) и чистого O_2 при $p = 6 \cdot 10^{-7}$ мм (кривая *2*), после их 4-минутной экспозиции на холодном

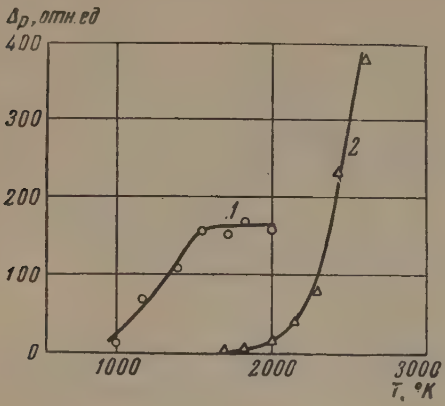


Рис. 8

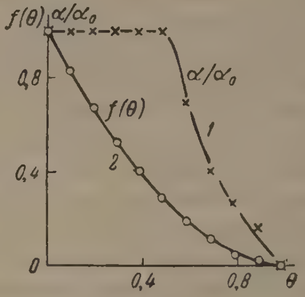


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость вспышки от ее температуры для чистой окиси углерода (*1*) и чистого кислорода (*2*)

Рис. 9. Зависимость факторов α/α_0 и $f(\theta)$ от степени покрытия θ

W. Мы видим, что область $T \lessapprox 1500°$ K является как бы разделом двух фаз; она у нас сдвинута несколько вправо из-за малого времени вспышки. В этой области температур уже завершается десорбция CO, наличие которого в лампах с O_2 вследствие конверсии последнего могло раньше и не подозреваться, и начинается десорбция O_2. Ввиду этого существование низкотемпературной фазы адсорбции O_2 на W, как нам думается, пока еще не имеет в настоящее время убедительных подтверждений.

Весьма интересным является также и то, что из вида зависимости $V_к = f(t)$ можно сделать интересное заключение относительно входящей в (2) функции $f(\theta)$. В самом деле, допустим, что степень заполнения подложки пленкой можно определить через $\theta = V_к/V_{кm}$; это справедливо в той мере, в какой величину μ из (3) можно считать постоянной, а состояние пленки неизменным. Тогда из (2) и (4) ясно, что отношение угловых коэффициентов α/α_0 должно давать непосредственно значение величины $f(\theta)$. Путем подобной обработки полной кривой *1* рис. 3 и была получена зависимость $\alpha/\alpha_0 = f(\theta)$, представленная кривой *1* на рис. 9. Можно высказать сомнения относительно истинности хода этой кривой в ее правой части, но в левой (при $\theta < 0{,}4 \div 0{,}5$), где все семейство рис. 3 имеет явно прямолинейный характер, величина $f(\theta)$ имеет несомненно постоянное и равное единице значение. Для сравнения здесь же (кривая *2*) приведена близкая к нашему случаю теоретическая зависимость [12]

$$f(\theta) = \frac{z(1-\theta)^2}{(z-\theta)} \approx (1-\theta)^2, \tag{10}$$

где z — координационное число; эта зависимость резко отличается от экспериментальной кривой *1*. Естественное объяснение полученного здесь хода экспериментальной кривой заключается в допущении, что адсорбированная пленка кислорода на вольфраме является подвижной, по меньшей мере в пределах ближайших вакантных на поверхности подложки мест, даже при комнатной температуре последней; этот вывод не противоречит имеющимся в настоящее время другим экспериментальным данным.

При адсорбции кислорода на вольфраме в смеси с другими газами можно иногда наблюдать следующее интересное явление. Произведем определение полного изменения контактного потенциала W ленты $V_{кт}$, при раздельной адсорбции на ней в холодном состоянии: а) чистого кислорода, б) чистой окиси углерода и в) смеси $O_2 + CO$ примерно в равных количествах; все эти газы получались в нашей лампе, и их состав в процессе измерения контролировался при помощи омегатрона. Полученное подобным путем семейство вольт-амперных характеристик относительно начальной (*1*), соответствующей чистому W, представлено на рис. 10. Из приведенного на этом рисунке сдвига характеристик видно, что 1) для случая адсорбции чистого O_2 получается характеристика *2*, т. е. $V_{кт} \approx 1{,}8$ V, как это уже хорошо известно (см. выше); 2) для случая адсорбции чистого CO получается характеристика *3*, т. е. $V_{кт} \approx 0{,}9$ V, что согласуется с литературными данными [7], и 3) для случая адсорбции указанной смеси $O_2 + CO$, после соответствующей экспозиции, неожиданно получилась характеристика *4*, т. е. $V_{кт} \approx 2{,}0$ V — так, как если бы здесь произошла адсорбция одного только чистого O_2. Очевидно, этот интересный результат следует трактовать как проявление адсорбционного вытеснения пленки молекул CO молекулами O_2, при их совместной адсорбции на поверхности W.

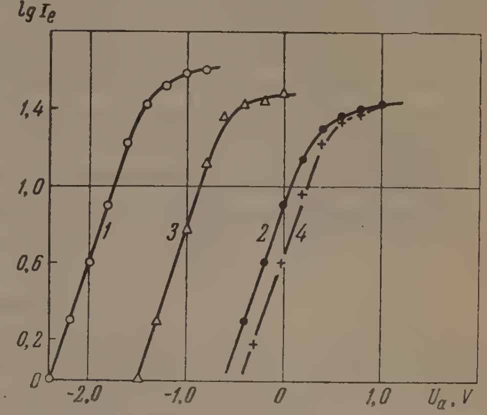


Рис. 10. Кривые задержки: *1* — чистый W; *2* — W в чистом O_2; *3* — W в чистом CO; *4* — W в смеси $O_2 + CO$

При уровне фона остаточных газов в лампе порядка $(1 \div 3) \cdot 10^{-9}$ мм в нее вводился кислород при разных давлениях, а затем снимались временные зависимости вспышки $\Delta_p = f(t)$. В случае, когда давление кислорода было $p \geqslant 10^{-8}$ мм рт. ст., полученные кривые имели нормальный вид, как это, например, видно из кривой *1* (рис. 11) для $p = 4 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст.

Скорость подъема всех подобных кривых в начальной части падала с уменьшением p, все они монотонно выходили к одинаковому насыщению Δ_{pm}. Однако когда давление введенного кислорода ($p \approx 3 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.) сравнялось по порядку величины с давлением остаточных газов в лампе, кривая *2* (рис. 11) прошла сначала через резко выраженный максимум и только затем, снижаясь, вышла к прежнему значению насыщения Δ_{pm}. Очевидно, этот результат также указывает на постепенное адсорбционное вытеснение пленки остаточных газов кислородом при их совместной адсорбции на поверхности W. Заметим, что эти адсорбируемые на поверхности холодного W компоненты остаточных газов состоят в основном из H_2, CH_4 и $N_2 + CO$ [9]; обычно они легко десорбируются при нагреве W-подложки до ~ 1200° K.

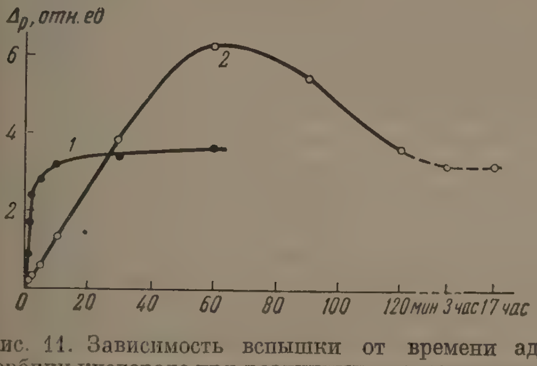


Рис. 11. Зависимость вспышки от времени адсорбции кислорода при различных его давлениях: *1* — $4 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст., *2* — $3 \cdot 10^{-9}$

Полученные из последних опытов указания на возможность адсорбционного вытеснения некоторых газов кислородом являются, очевидно, следствием значительно большей величины энергии адсорбции на W, которой обладает кислород по сравнению со всеми этими газами.

Таким образом, полученные в настоящей работе данные о кинетике адсорбции O_2 на поверхности W и о некоторых свойствах подобных адсорбированных пленок позволяют несколько лучше уяснить себе сущность этого весьма сложного и важного вопроса. Что касается конверсии O_2 в CO и других родственных этому вопросов, то мы остановимся на них в ближайшее время в другом месте.

В заключение авторы благодарят Ю. Г. Птушинского за помощь, оказанную им при выполнении настоящей работы.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Ведула Ю., Гаврилюк В., Моргулис Н., Ж. физ. твердого тела, **1**, 1717 (1959).
2. Morrison J., Roberts J., Proc. Roy. Soc. A, **173**, 1 (1939); Rosworth R., J. Roy. Soc. N. S. W., **79**, 53 (1945); Schlier R., J. Appl. Phys., **29**, 1162 (1958); Eisinger J., J. Chem. Phys., **30**, 412 (1959).
3. Wagener S., Proc. Phys. Soc. B, **67**, 369 (1954); Кулик А., Находкин Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1096 (1956); Зингерман Я., Солтык В., Радиотехника и электроника, **2**, 1512 (1957).
4. Пикус Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1085 (1956); ПТЭ (в печати).
5. Wagener J., Marth P., J. Appl. Phys., **28**, 1027 (1957); Schlier R., J. Appl. Phys., **29**, 1162 (1958).
6. Eisinger J., Law J., J. Chem. Phys. **30**, 410 (1959); Schlier R., Farnsworth H., J. Chem. Phys., **30**, 917 (1959).
7. Becker J., Hartman C., J. Phys. Chem., **57**, 153 (1953); Eisinger J., J. Chem. Phys., **27**, 1206 (1957); ibid, **28**, 165 (1958); ibid, **29**, 1154 (1958); Schlier R., J. Appl. Phys., **29**, 1162 (1958); Hirkmott T., Hudda F., J. Chem. Phys., **28**, 506 (1958); Hickmott T., Ehrlich G., J. Phys. Chem. Solids, **5**, 47 (1958).
8. Френкель Я., Успехи физ. наук, **20**, 117 (1938); Месси Г., Бархоп К., Электронные и ионные столкновения, стр. 522.— ИЛ, 1958, Kisliuk P., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 95 (1957).
9. Hagstrum D., Rev. Sci. Instr., **24**, 1135 (1953); Моргулис Н., Ж. техн. физ., **25**, 1667 (1955); Ehrlich, J. Phys. Chem., **60**, 1388 (1956); Моргулис Н., Птушинский Ю., Чуйков Б., Докл. АН СССР, **128**, 930 (1959).
10. Дэшман С., Научные основы вакуумной техники, стр. 532.— ИЛ, 1950; Schlier R., J. Appl. Phys., **29**, 1162 (1958).
11. Becker J., Brandes R., J. Chem. Phys., **23**, 1323 (1955); Gomer R., Hulm J., J. Chem. Phys., **27**, 1363 (1957).
12. Трепнел Б., Хемосорбция, стр. 129.— ИЛ, М., 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

У. А. АРИФОВ и Р. Р. РАХИМОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ОТ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ МИШЕНИ И БОМБАРДИРУЮЩИХ ИОНОВ

Введение

При бомбардировке металлической поверхности положительными ионами, удовлетворяющими условию $V_i > 2\varphi$ (V_i — потенциал ионизации атома; φ — работа выхода металла), кроме кинетического выбивания электронов, может произойти и потенциальное вырывание за счет внутренней энергии иона. Экспериментальному исследованию явления потенциального вырывания электронов было посвящено большое число работ [1—3]. Несмотря на значительные расхождения результатов этих работ, вызванные различием вакуумных условий, полученные данные приводили к заключению о наличии потенциального вырывания электронов.

В последнее время Хэгструм с сотрудниками выполнил серию работ [4] по изучению вырывания электронов из металла ионами инертных газов. Достигнутая ими высокая степень вакуума ($\sim 10^{-9}$ мм рт. ст.) и специальные меры по обезгаживанию позволили очищать поверхности мишеней до состояний, близких к атомарно чистым. Полученные при этих условиях результаты объясняются Оже-вырыванием электронов за счет внутренней энергии падающего иона. Этим самым еще раз подтверждается наличие потенциального вырывания электронов.

Однако более поздняя работа [5], выполненная Тельковским также в условиях высокого вакуума, привела к результатам, не согласующимся с данными работ [1—4]. Определенная в [5] линейная зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии γ от скорости иона с отчетливым порогом выбивания электрона и независимость γ от потенциала ионизации бомбардирующего иона привели автора к отрицанию возможности потенциальной эмиссии электронов. Таким образом, результаты этой работы ставили под сомнение существование потенциального механизма эмиссии электронов.

В работе [6] с ионами Ar на Mo нами было показано, что отсутствие потенциальной эмиссии электронов, установленное в работе [5], обусловлено необратимым загрязнением поверхности при тепловых обработках мишени в присутствии паров масла, т. е. является следствием образования карбида молибдена. Одновременно были выяснены наиболее благоприятные вакуумные условия, необходимые для очищения металла до чисто металлического состояния и, тем самым, условия обнаружения наличия потенциальной эмиссии, сравнимой с данными работ [4].

Теперь, после выяснения этих условий, большой интерес представляет изучение потенциальной и кинетической эмиссии электронов в зависимости от различных параметров мишени и бомбардирующих ионов. В настоящей работе излагаются результаты опытов по исследованию зависимости потенциальной и кинетической эмиссии электронов от температуры, работы выхода мишени и энергии бомбардирующих ионов в области до 10 keV.

Аппаратура и методика измерений

Опыты проводились на вакуумном приборе, схематически изображенном на рис. 1. Там же приведена принципиальная электрическая схема измерений осциллографическим методом двойной модуляции [7]. Стеклянный прибор без шлифов и кранов состоял из ионного источника и приемной части, разделенных между собой вакуумной диафрагмой *3* в виде канала высотой 10 мм и диаметром отверстия 1 мм.

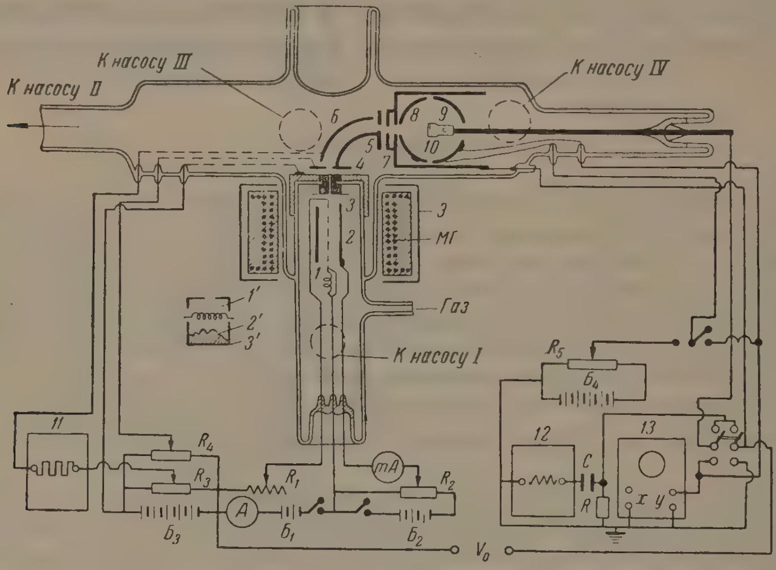


Рис. 1. Прибор и электрическая схема измерений

При работе с ионами инертных газов ионы вытягивались из разряда между нитью *1* и анодом *2*, помещенными в магнитное поле соленоида *МГ*, экранированного толстым железным экраном Э [8]. При работе с ионами щелочных металлов источником ионов служила накаленная спираль *1'*, помещенная над чашкой *3'* со щелочно-галоидной солью *2'*. Этот источник устанавливался вместо магнетронного после проведения опытов с газовыми ионами.

Приемная часть состояла из экранирующего цилиндра *7*, коллектора, состоящего из двух полусфер *8* и *9*, и мишени *10*. Применение переднего и заднего полусферического коллектора позволило провести раздельное измерение токов вторичных положительных ионов и электронов при сравнительно небольших разностях потенциалов между этими коллекторами и мишенью, задаваемых потенциометром R_5 от батареи $Б_4$ [9].

Действие электрической схемы с применением метода двойной модуляции сводилось к следующему.

Как в случае ионов инертных газов, так и ионов щелочных металлов пучок ионов вытягивался полем между нитью *1* (*1'*), диафрагмой *3* и далее, ускоряясь полем, между *3* и *4*, попадал в поле цилиндрического конденсатора *6*.

В поле цилиндрического конденсатора ионный пучок отделялся от нейтральных частиц, фокусировался и модулировался по интенсивности генератором прямоугольных импульсов напряжений *11* (первая модуляция) и направлялся на мишень *10*. Разгоняющие напряжения V_0 до 10 kV подавались между пластинами *5* и *7*.

Ток вторичной эмиссии собирался коллекторами *8* и *9*, потенциалы которых по отношению к мишени модулировались генератором пилообразных напряжений *12* (вторая модуляция). Ток с коллекторов подавался на вход вертикального усилителя осциллографа *13*, горизонтальная развертка которого синхронизировалась с генератором пилообразного напряжения. Частота пилообразного напряжения была 50 Hz, а частоту прямоугольных импульсов напряжений можно было менять в пределах 500÷1000 Hz. Благодаря прерыванию первичного тока генератором прямоугольных импульсов и наличию пилообразного напряжения между мишенью и коллектором электронный луч на экране осциллографа автоматически вычерчивал вольт-амперную характеристику вторичных токов с нулевой линией.

Определение значения γ производилось путем деления величины электронного тока насыщения, найденного из вольт-амперной характеристики, на интенсивность первичного пучка ионов, измеренную в цепи мишени и коллекторов.

Погрешность измерений наших опытов была не более 2÷3%.

Вакуумный прибор откачивался четырьмя трехступенчатыми стеклянными паротутными насосами, которые после обезгаживания стеклянных стен прибора и электродов позволяли получить вакуум по остаточному газу порядка $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Источник ионов инертных газов работал при давлениях $5 \cdot 10^{-5} \div 10^{-4}$ мм рт. ст. Наличие дифференциальной откачки обеспечивал перепад в давлении между источником и приемной частью на два с лишним порядка. В случае работы с ионами щелочных металлов после длительного обезгаживания источника со щелочно-галоидной солью давление остаточного газа в приемной части снижалось до $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Напуск инертных газов в источник прибора осуществлялся при помощи игольчатого дозирующего вентиля.

Результаты экспериментов

Зависимость коэффициентов потенциальной (γ_π) и кинетической (γ_k) эмиссии электронов от температуры и работы выхода металла

В опытах по изучению температурной зависимости γ_π и γ_k была применена мишень из Mo в виде ленты (30×5×0,015 мм). В качестве бомбардирующих ионов служили ионы Ar и K с кинетическими энергиями 200 и 5000 eV, соответственно. При изучении зависимости $\gamma_\pi(\varphi)$ применялись также ионы Ne.

Известно [10], что на ионно-электронную эмиссию сильно влияет загрязнение металла чужеродными атомами, количество которых на поверхности металла зависит в свою очередь от температуры. Поэтому во время измерений необходимо достичь максимально возможного очищения мишени от ранее поглощенных частиц и устранить загрязнение с ее поверхности, возникающее из-за адсорбции молекул остаточного газа за время, отделяющее момент измерения от момента очищения. Первое требование удовлетворялось продолжительным обезгаживанием мишени при температурах 2300÷2400° K, второе — путем измерения вторичных токов безынерционным осциллографическим методом двойной модуляции, позволившим регистрировать вторичные токи при данной температуре с чистой поверхности вслед за вспышкой (кратковременный нагрев до 2300° K). Кроме того, модуляция интенсивности первичного пучка ионов позволяет проводить раздельное измерение токов вторичных электронов и термоэлектронов [11] даже при весьма высоких температурах; опыты проводились в области температур 300÷1600° K.

На рис. 2 представлены зависимости γ_π и γ_k от температуры мишени (кривые *1* и *2* соответственно). Кривая *3* получена для Ar^+ на поверхности молибдена, покрытой мономолекулярным слоем, образованным адсорбцией молекул остаточного газа. Из рассмотрения кривых *1* и *2* следует, что в области температур 300 ÷ 1600° K значения γ_π и γ_k для чистого молибдена существенно не зависят от температуры. При наличии же на поверхности загрязнения обнаруживается сильная зависимость γ_π и γ_k от температуры, что обусловлено неодинаковой плотностью пленки при различных температурах [10].

Для изучения зависимости γ от работы выхода был взят ряд металлов: Pt, Ni, W, Mo, Ta, Zr и Mg (значения φ от 5,29 до 3,46 eV). Все мишени, за исключением Mg, изготовлялись из фольг в виде ленты (Ni, W, Mo и Ta размером 30×5×0,015 мм, Pt и Zr — 30×5×0,03 мм). Магниевая мишень создавалась путем напыления магния на чистую молибденовую подложку из специальной печи со скоростью, несравненно большей (20 моноатомных слоев в секунду), чем скорость образования равновесного покрытия вследствие адсорбции на поверхности молекул остаточного газа (0,1 моноатомного слоя в секунду).

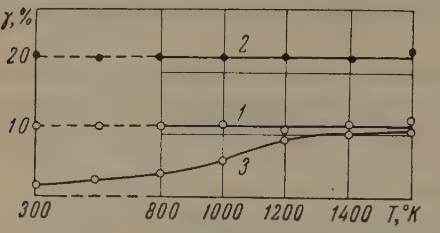


Рис. 2. Кривые зависимости коэффициентов γ_π (*1*) и γ_k (*2*) от температуры Mo-мишени; кривая *3* получена для поверхности Mo, покрытой монослоем адсорбированных молекул

Мишени из W, Ta и Mo обезгаживались, соответственно, при температурах 2800, 2600 и 2300° K, а Pt, Ni и Zr — при температурах на 100—150° ниже их точек плавления в течение 18÷20 час. После такой тепловой обработки для W, Mo, Ta, Ni и Zr принимались значения работ выхода однородных с ними нитей, измеренных после идентичной тепловой обработки в тех же вакуумных условиях методом прямых Ричардсона. Для мишени из Mg бралось табличное значение работы выхода [12].

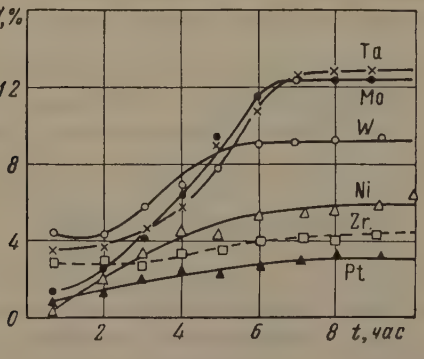


Рис. 3

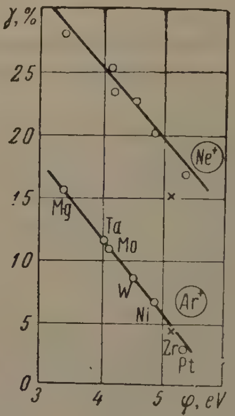


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости γ от продолжительности тепловой обработки различных мишеней

Рис. 4. Зависимости γ от φ для ионов Ar и Ne. Точки взяты из области насыщения кривых, аналогичных приведенным на рис. 3

Возможность применения для ленточных мишеней значений работ выхода, определенных для нитей, была выяснена исследованием характера адсорбции и десорбции молекул остаточного газа на поверхности мишени и нити методом «вспышки». При этом установлено, что нагревание Pt, Ni, W, Mo и Ta при указанных выше температурах приводило к испарению адсорбированных молекул в количестве, почти пропорциональном поверхности мишени и нити. Однако нагревание Zr вплоть до точки плавления и Ta до 2000° K сопровождалось улучшением вакуума, что свидетельствовало о дополнительном поглощении остаточного газа этими металлами в накаленном состоянии. При более высоких температурах у тантала начинается испарение адсорбированных молекул равновесного покрытия, и при 2500÷2600° K количество выделенного газа сравнивается с наблюдаемым для Mo при 2000° K.

В ходе всей тепловой обработки проводились измерения значений γ_π для каждого металла при бомбардировке их ионами Ar (рис. 3). Из рассмотрения полученных кривых следует, что при начальных стадиях тепловой обработки γ_π для всех металлов мал и возрастает при дальнейшей обработке до значений насыщения. Значения насыщения γ_π существенно не менялись при дальнейших тепловых обработках, вплоть до точек плавления. На рис. 4 представлены зависимости γ_π от φ для ионов Ar и Ne, каждая точка которых взята из области насыщения кривых рис. 3.

Из полученных данных видно, что γ_π существенно зависит от работы выхода поверхности, а именно: при изменении значений работы выхода от 3,46 до 5,29 eV γ_π для ионов Ar меняется в пределах 16÷2,5%, для Ne^+ — от 28,5 до 17,5% почти линейно.

Учитывая полученную зависимость γ_π от работы выхода металла, отсутствие существенной зависимости γ_π от температуры можно объяснить температурным изменением работы выхода металла [13], которая, однако, для Mo при изменении температуры до 1600° K оказывается $\sim(1\div6)\times\times10^{-2}$ eV. Эта величина приводит к уменьшению γ_π лишь на ~0,5%, что меньше погрешности наших измерений.

Зависимость коэффициентов потенциальной и кинетической эмиссии электронов от энергии бомбардирующих ионов E_0

Результаты измерений γ в зависимости от E_0 в области 0,1÷10 keV для пар ионов Ne и Na, Ar и K, Kr и Rb, бомбардирующих мишени из W, Ta и Mo, представлены на рис. 5, 6 и 7 соответственно. Перед измерениями мишени из W, Ta и Mo обезгаживались продолжительным нагреванием при температурах соответственно 2700, 2600 и 2300° K. Каждая точка на кривых γ (E_0) получена при температуре 1400—1500° K после «вспышки».

Из кривых для ионов Ne, Ar и Kr следует, что в интервале энергии 0,1÷1 keV для всех мишеней и родов ионов γ почти не зависит от кинетической энергии ионов. Этот факт вместе с увеличением γ от иона с меньшим V_i к ионам с большим V_i (от Kr к Ne) свидетельствует о потенциальном характере эмиссии электронов при энергиях ионов до 1 keV.

Анализ кривых показывает, что при увеличении энергии ионов инертных газов от 1 до 10 keV происходит линейное возрастание γ. Начало роста и величина наклона кривых γ (E_0) к оси E_0 зависит в основном от природы иона и существенно не зависит от рода бомбардируемой мишени.

В случае ионов щелочных металлов значение γ очень мало в области нергии до 1 keV и линейно возрастает при дальнейшем увеличении энергии до 10 keV. Наши данные о зависимости γ_k от E_0 при бомбардировке онами щелочных металлов с энергией до 4 keV согласуются с результатами работ [9, 10, 14]. При дальнейшем увеличении E_0 до 10 keV происходит возрастание γ по тому же линейному закону.

Кривые γ от E_0, полученные для Mo и W при бомбардировке ионами нертных газов с кинетической энергией до 1 keV, совпадают с данными абот [4]. Такое соответствие наших результатов с данными указанных второв в области сравнительно небольших энергий указывает, по-видимому, на одинаковую степень чистоты поверхности мишени и в наших ытах.

Исходя из опытного факта о независимости потенциальной эмиссии электронов с металлов от энергии в области энергии первичных ионов до 1 keV, предположим, что потенциальная эмиссия не зависит от энергии и при более высоких значениях. Исходя из такого предположения, часть вторичной электронной эмиссии, зависящей от энергии ионов инертных газов, сравним с кривой γ (E_0) для щелочных ионов, для которых имеет место только кинетическая эмиссия электронов.

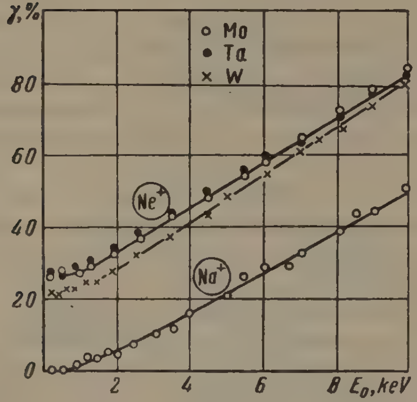


Рис. 5

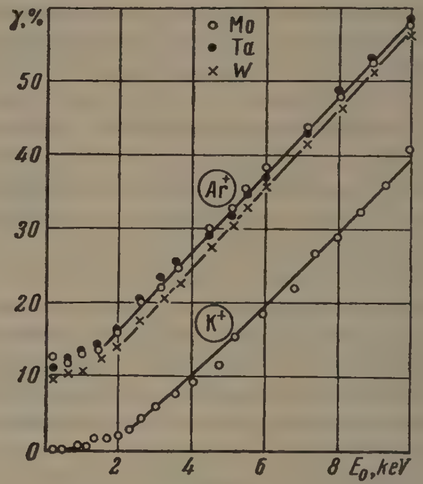


Рис. 6

Рис. 5. Кривые зависимости γ (E_0) при бомбардировке Mo, Ta и W ионами Ne и Mo ионами Na

Рис. 6. Кривые зависимости γ (E_0) при бомбардировке Mo, Ta и W ионами Ar и Mo ионами K

На рис. 8 приведены зависимости γ (E_0) для ионов Ne, Ar и Kr с вычетом значения эмиссии, параллельной к оси E_0 (часть, обусловленная потенциальной эмиссией электронов). Там же нанесены зависимости γ (E_0) для ионов Na, K и Rb. Из сравнения приведенных кривых следует, что зависи-

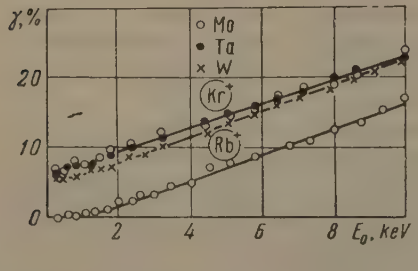


Рис. 7

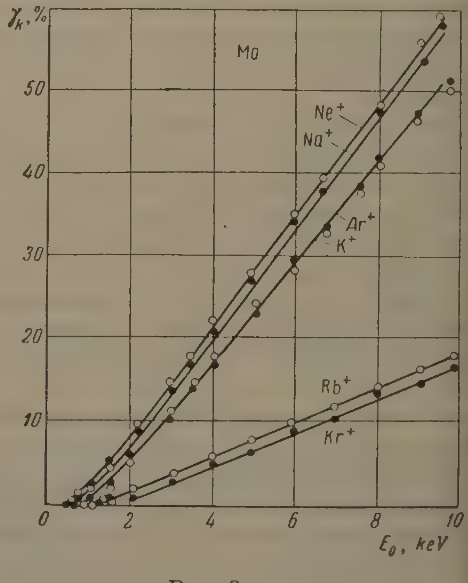


Рис. 8

Рис. 7. Кривые зависимости γ (E_0) при бомбардировке Mo, Ta и W ионами Ar и Mo ионами Rb

Рис. 8. Кривые зависимости γ (E_0) для пар ионов Ne и Na, Ar и K, Kr и Rb, перечерченные из рис. 5, 6 и 7, с вычетом части эмиссии, параллельной оси E_0 для ионов инертных газов

мости $\gamma(E_0)$ для пар ионов Ne и Na, Ar и K, Kr и Rb близко совпадают. Поскольку указанные пары ионов инертных газов и щелочных элементов обладают почти одинаковыми массами и, следовательно, одинаковой скоростью при данной кинетической энергии, то можно для них ожидать одинаковую кинетическую эмиссию, что выражается в наличии совпадения кривых.

Следовательно, рост вторичной электронной эмиссии, начиная с энергии первичных ионов ~ 1 keV, в случае бомбардировки указанных металлов ионами инертных газов обусловливается кинетическим выбиванием электронов. Идентичность $\gamma(E_0)$ для этих пар ионов вместе с тем указывает на отсутствие существенной зависимости потенциальной эмиссии от энергии первичных ионов также в области больших энергий, указывая на правильность сделанного предположения.

Почти одинаковые значения γ для различных мишеней при высоких энергиях (8 keV) указывают, кроме того, на отсутствие существенной зависимости кинетической эмиссии электронов от работы выхода мишени при достаточно больших энергиях первичного пучка ионов.

Резюмируя полученные результаты, можно прийти к следующим выводам.

1. Коэффициенты потенциальной и кинетической эмиссии электронов не зависят от температуры металла.
2. Коэффициент потенциальной эмиссии электронов линейно убывает с увеличением работы выхода.
3. Линейный рост зависимости γ от E_0 как в случае ионов инертных газов, так и в случае ионов щелочных металлов обусловлен выбиванием электронов за счет кинетической энергии бомбардирующих ионов.
4. Потенциальная эмиссия электронов существенно не зависит от кинетической энергии иона в области до 10 keV.
5. Если в области сравнительно небольшой энергии кинетическая эмиссия заметно зависит от рода металла, то при более высоких энергиях это влияние делается несущественным, и при E_0 свыше 8 keV γ имеет приблизительно равное значение для Mo, Ta и W.

Институт ядерной физики
Академии наук УзССР

Цитированная литература

1. Oliphant M. L., Proc. Roy. Soc. A, **127**, 373 (1930).
2. Penning F., Proc. Roy. Ac. Sci., **33**, 841 (1931).
3. Rostagni A., Z. Phys., **88**, 55 (1934).
4. Hagstrum H. D., Phys. Rev., **89**, 244 (1953); ibid., **96**, 325 (1954); ibid., **104**, 672 (1956).
5. Тельковский В. Г., Докл. АН СССР, **108**, 444 (1956); Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1179 (1956).
6. Арифов У. А., Рахимов Р. Р., Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, № 5, 5 (1958).
7. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. В., Ж. эксперим. и теор. физ., **26**, 714 (1954).
8. Слуцкин С. А., Ж. техн. физ., **5**, 1362 (1935).
9. Brunnee K., Z. Phys., **147**, 161 (1957).
10. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Изв. АН СССР. Сер. физ. **20**, 1165 (1956).
11. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. В., Хаджимухамедов Х. Х., Докл. АН СССР, **124**, 60 (1959).
12. Кей Д., Лэби Т., Справочник физика-экспериментатора.— ИЛ, М., 1949.
13. Добрецов Л. Н., Ж. эксперим. и теор. физ., **18**, 727 (1948).
14. Еремеев М. А., Шестухина В. В., Ж. техн. физ., **22**, 1262 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

У. А. АРИФОВ и Д. А. ТАШХАНОВА

ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ПЛЕНОК Na ИОНАМИ Ar

Введение

Исследованию вторичной электронной эмиссии металлов под действием удара положительными ионами посвящено большое количество работ. Однако из-за различия состояния поверхности исследуемых мишеней полученные в этих работах результаты во многих случаях не согласуются между собой. Даже результаты работ [1, 2], выполненных в самое последнее время, противоречат друг другу. Если в [1] установлено наличие эмиссии электронов при малых энергиях ионов и получен ряд закономерностей, указывающих на потенциальный характер ионно-электронной эмиссии в случае $V_i > 2\varphi$ (V_i — потенциал ионизации бомбардирующего иона; φ — работа выхода мишени), то данные работы [2] отрицали существование потенциальной эмиссии электронов.

В работе [3] специальными опытами показано, что причиной отсутствия потенциальной эмиссии электронов в условиях опытов [2] является загрязнение на поверхности мишени, возникающее при ее тепловой обработке в парах масла. В [3] показана также возможность потенциальной эмиссии электронов при условии $V_i > 2\varphi$, если металл достаточно чист.

В работах [4—6] изучена эмиссия электронов из тугоплавких металлов под действием удара ионов щелочных металлов. Установлено, что если в области энергии первичных ионов E_0 до 1 keV значение коэффициента вторичной ионно-электронной эмиссии γ мало, то при увеличении E_0 до нескольких килоэлектронвольт происходит почти ее линейное возрастание. Тем самым показано наличие только кинетической эмиссии электронов при условии $V_i < 2\varphi$. В работе [7] также установлена малость коэффициента кинетической эмиссии электронов при бомбардировке мишеней из щелочных металлов (Na, K, Rb, Mg) ионами щелочных же металлов.

Представляет интерес изучение вторичной электронной эмиссии с указанных щелочных металлов под действием удара ионами инертных газов, так как сравнительно низкое значение работы выхода φ в этом случае позволило бы выяснить роль этого важного физического параметра мишени в потенциальной эмиссии электронов. Ниже излагаются предварительные результаты наших опытов по изучению вторичной электронной эмиссии при бомбардировке пленки Na ионами Ar.

Аппаратура и методика исследования

Опыты проводились на приборе, примененном в работе [3], некоторое видоизменение которого описано в статье [8]. Электрическая схема измерений была также аналогичной.

Натриевая мишень создавалась напылением металлического натрия из испарителя на танталовую подложку (размером $30 \times 7 \times 0{,}015$ мм), поддерживаемую толстыми молибденовыми вводами, позволяющими прокалить ее током до нужной температуры.

Испаритель представлял собой танталовую печь, направленную на поверхность мишени под углом 45° к внешней нормали. Пучок нужного типа атомов, получающийся испарением закладываемого в печку вещества, попадает на поверхность мишени через отверстия на экранирующем цилиндре и коллекторе. Скорость поступления вещеста на поверхность мишени регулируется температурой печи.

Применение метода непрерывного нанесения пленки постоянно действующим пучком атомов предъявляла особые требования к методике измерений. В качестве метода, отвечающего таким требованиям, был использован скоростной метод двойной модуляции, предложенный в работе [9], позволяющий получить безынерционно на экране осциллографа вольт-амперные характеристики вторичных токов для каждого состояния поверхности мишени. Быстрые изменения получающихся картин фиксировались при помощи киносъемочного аппарата через каждые 0,5 сек с экспозицией 0,2 сек. Обработка полученных таким образом осциллограмм позволяла строить зависимость коэффициентов вторичной эмиссии от плотности пленки. При больших значениях скорости нанесения пленок указанные экспозиции и интервалы между снимками не обеспечивали получения достаточного количества промежуточных значений этой зависимости в переходных состояниях мишени. Поэтому фиксирование при таких больших скоростях нанесения пленок проводилось одновременно выключением накала мишени и включением киносъемочного аппарата, что несколько удлиняло продолжительность переходного процесса и позволяло наблюдать изменения картин в процессе остывания мишени.

Результаты измерений

Вольт-амперные характеристики, полученные методом двойной модуляции при бомбардировке пленки Na в процессе нанесения ее на Ta ионами Ar, существенно отличаются от аналогичных картин, полученных при бомбардировке ионами щелочных металлов [10]. На рис. 1 приведена характерная форма вольт-амперной характеристики, получающаяся при бомбардировке пленки Na на Ta ионами Ar с энергией 900 eV. Из самой формы вольт-амперной характеристики нетрудно заметить, что в составе вторичной эмиссии отрицательных частиц имеются довольно четко разделенные между собой две группы отрицательных частиц. Одна группа отрицательных частиц обладает сравнительно мягким энергетическим спектром, другая — характеризуется жестким спектром.

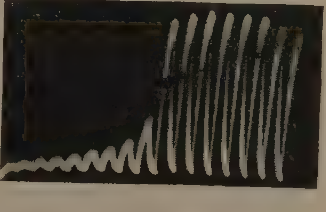


Рис. 1. Характерная форма вольт-амперной характеристики вторичной отрицательной эмиссии при бомбардировке пленки Na на Ta ионами аргона с энергией 900 eV

На рис. 2 приведена серия осциллограмм вольт-амперных характеристик, последовательно снятых в процессе роста плотности пленки Na, наносимой на поверхность Ta при непрерывной бомбардировке ионами аргона с энергией 720 eV при возможно больших скоростях нанесения пленки (~ 20 моноатомных слоев в секунду) и наличия в приборе геттера, возникающего в процессе напыления натрия.

На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов вторичной эмиссии от плотности пленки Na группы частиц с мягким (*а*) и жестким (*б*) энергетическим спектром; эти зависимости получены из серии осциллограмм, подобных рис. 2. Из этого рисунка видно, что эмиссия частиц с мягким энергетическим спектром имеет место при любых состояниях бомбардируемой поверхности. Напротив, эмиссия частиц с жестким энергетическим спектром отсутствует при бомбардировке ионами аргона свободной от пленки поверхности Ta, появляется и растет с увеличением плотности

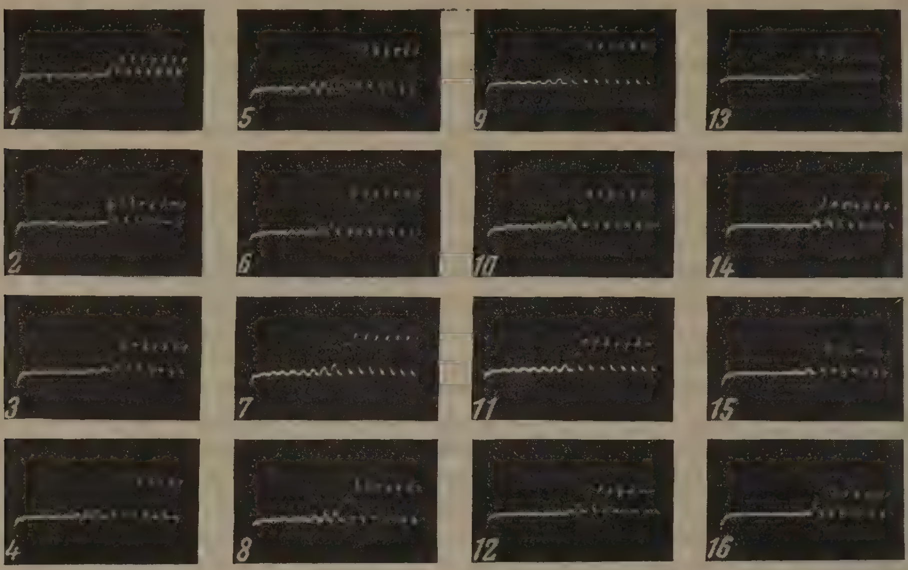


Рис. 2. Серия осциллограмм вольт-амперных характеристик, снятых через каждые 0,5 сек с экспозицией 0,2 сек в процессе роста плотности пленки Na на Ta при бомбардировке ионами Ar с энергией 720 eV

пленки Na на Ta и, достигнув некоторого максимального значения $\gamma_{\text{эфф}}$, уменьшается до некоторого малого конечного значения γ_∞ при дальнейшем увеличении плотности пленки. Такой ход кривых и наличие жесткого энергетического спектра у второй группы частиц дает основание полагать, что группу частиц, обладающих жестким энергетическим спектром (осциллограммы *3—12*, рис. 3), составляют отрицательные ионы адсорбированных газов [10].

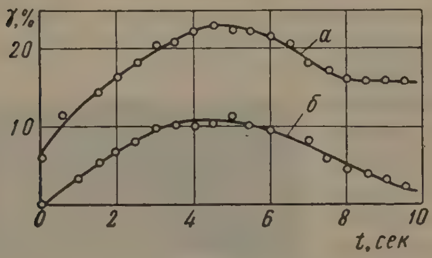


Рис. 3. Зависимость коэффициентов вторичной эмиссии группы частиц с мягким (*а*) и жестким (*б*) энергетическим спектром от плотности пленки Na (обработка серии осциллограмм, аналогичных приведенным на рис. 2)

При бомбардировке поверхности танталовой подложки ионами аргона, как было показано в работах [1,11], происходит потенциальное вырывание электронов, так как $(V_i)_{\text{Ar}} > 2\varphi_{\text{Ta}}$. Наличие потенциальной эмиссии для Ta также видно из наших осциллограмм, полученных до напыления пленки Na (рис. 3; *1*). При нанесении пленки Na на Ta соотношение между потенциалом ионизации бомбардирующего иона и работой выхода поверхности может изменяться только в сторону усиления написанного выше неравенства. Следовательно, потенциальное вырывание электронов под действием бомбардировки ионами Ar должно иметь место при всех плотностях пленки Na на Ta. Поэтому можно сделать заключение, что эмиссия частиц с мягким энергетическим спектром характеризует эмиссию электронов за счет потенциальной энергии бомбардирующих ионов.

Правильность такого предположения проверялась на том же приборе путем разделения электронов от отрицательных ионов приложением магнитного поля. С этой целью в приемную часть прибора был введен дополнительный коллектор, представляющий собой соединенные вместе два полуцилиндра, расположенные симметрично по обе стороны мишени; ось коллектора совпадала с направлением первичного пучка ионов. В отсутствие магнитного поля часть вторичых частиц попадает на основной, а другая — на дополнительный коллектор. Если поместить такую систему в магнитное поле 30÷40 Oe так, чтобы прямая, соединяющая центры двух полуцилиндров, совпадала с направлением магнитного поля, то можно добиться отклонения преобладающей части вторичных электронов на дополнительный коллектор. В цепи основного коллектора в этом случае наблюдается уменьшение группы частиц, обладающих мягким энергетическим спектром.

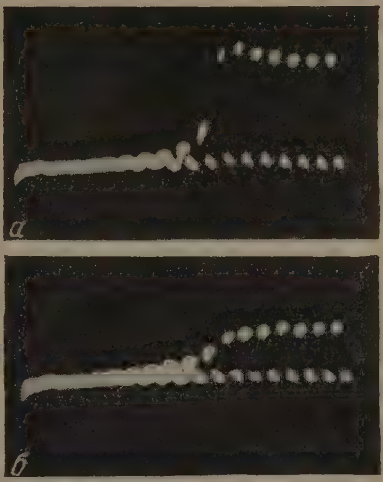


Рис. 4. Осциллограммы вольт-амперных характеристик при бомбардировке пленки Na на Ta ионами аргона с энергией 900 eV, снятые без магнитного поля (*а*) и с магнитным полем (*б*)

На рис. 4 приведены две осциллограммы вольт-амперных характеристик, полученных в цепи основного коллектора при бомбардировке пленки Na, после достижения плотности, соответствующей осциллограммам *4—11* (рис. 2), без поля (рис. 4, *а*) и при наличии магнитного поля (рис. 4, *б*). Сравнивая между собой эти две осциллограммы, можно убедиться в том, что группа вторичных частиц, обладающих мягким энергетическим спектром, действительно убирается магнитным полем, в то время как частицы с жестким энергетическим спектром не отклоняются в этом магнитном поле и попадают на основной коллектор без заметных изменений.

Этот опыт подтверждает правильность сделанного нами предположения и указывает на возможность разделения вторичных электронов и отрицательных вторичных ионов по энергетическому признаку.

Однако приложение магнитного поля при плотностях пленки, соответствующих осциллограммам *1—3* и *14—16* (рис. 2), приводило почти к полному исчезновению вторичных частиц. Это свидетельствует о большей степени чистоты поверхности Na в стадиях напыления, приводящих к осциллограммам, аналогичным *14—16*. Таким образом, значение коэффициента потенциальной эмиссии растет от 6% для Ta до 16÷17% для Na, что указывает на существенную зависимость коэффициента потенциальной эмиссии электронов от работы выхода металла.

Институт ядерной физики
Академии наук УзССР

Цитированная литература

1. Hagstrum H. D., Phys. Rev., **96**, 325 (1954); ibid., **104**, 672 (1956).
2. Тельковский В. Г., Докл. АН СССР, **108**, 445 (1956); Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1179 (1956).
3. Арифов У. А., Рахимов Р., Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, № 5, 5 (1958).
4. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Докл. АН УзССР, **4**, 12 (1951); Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1165 (1956).
5. Еремеев М. А., Шестухина В. В., Ж. техн. физ., **22**, 1262 (1952).
6. Brunnee C., Z. Phys., **147**, 161 (1957).
7. Аюханов А. Х., Диссертация.— ФТИ АН УзСССР, Ташкент, 1956.
8. Арифов У. А., Рахимов Р. Р., см. настоящий номер журнала, стр. 657.
9. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. В., Ж. эксперим. и теор. физ., **26**, 714 (1954).
10. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. Н., Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, № 2, 49 (1958).
11. Арифов У. А., Рахимов Р., Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, № 6 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

П. ГЁРЛИХ, Ц. КЕК, Х. КРАУЗЕ, А. КРОС, Х. Е. ПОЛЬ и Х. ШЛОТТ

К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕРЕНИИ ПРОТОННЫХ ТОКОВ*

Введение

При исследовании селеновых фотоэлементов [1] мы пришли к выводу, что в некоторых случаях для измерения излучения радиоактивных изотопов выгоднее в качестве детекторов излучения применять фотоэлементы в сочетании с сцинтилляторами, чем обычные схемы, состоящие из сцинтиллятора и умножителя.

Данные для сравнения получены путем исследования пригодности различных фотоэлектрических устройств для измерения протонных токов. Мы работали как со сцинтиллятором, так и без такового, т. е. при непосредственном облучении фотоэлемента протонным током. Для нескольких комбинаций приемного устройства определялась относительная величина тока сигнала и ее зависимость от величины протонного тока.

В качестве сцинтилляторов были выбраны монокристаллы CsJ, активированные Tl**, так как преобразование излучаемого ими зеленого люминесцентного свечения в электрический сигнал осуществляется селеновыми фотоэлементами с высоким к. п. д.

На рис. 1 изображено спектральное распределение чувствительности селенового фотоэлемента типа F [1], а также произведение спектрального распределения люминесцентного свечения CsJ(Tl) на спектральное распределение квантового выхода селенового фотоэлемента. Из рисунка видно, что фотоэлемент преобразует 40—50% сцинтилляционного свечения в электрический ток. Несмотря на возникающую при более высоких значениях токов нелинейность, эта методика является вполне пригодной. Отметим также возможность изготовления фотоэлементов почти любой формы и размеров, а также хорошую возможность повышения их чувствительности по напряжению при самых низких освещенностях.

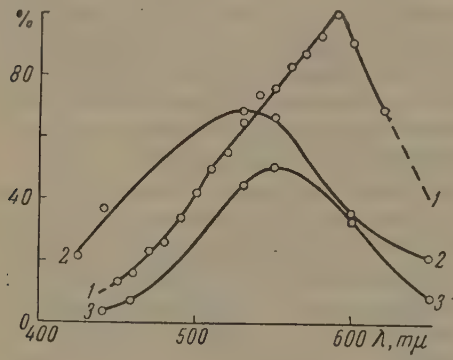


Рис. 1. Спектральное распределение люминесцентного свечения монокристалла CsJ, активированного таллием (*1*), и квантового выхода селенового фотоэлемента типа SeF (*2*); *3* — произведение кривых *1* и *2*

Можно предположить, что выход света из монокристаллов неорганических веществ при более высокой нагрузке не будет зависеть от плотности протонного тока. Для проверки этого положения мы скомбинировали сцинтиллятор CsJ(Tl) с линейно работающим фотоэлементом. Как известно, максимальный квантовый выход фотоэлементов не превышает единицы, так как механизм усиления (подобно механизму усиления фотопроводников) не может быть в нашем случае эффективным. Чтобы изучить ожидаемое повышение чувствительности, мы использовали также фотопроводники в виде монокристалла CdS и плоскостного элемента CdSe. Кривые спектрального распределения сцинтиллятора CsJ(Tl) и обоих типов фотоэлементов довольно хорошо согласуются. Фотоэлементы и фотопроводники подвергались непосредственной бомбардировке протонами.

---

* Часть материалов доложена Х. Е. Полем на совещании в Дубне 24—26 февраля 1960 г.

** Монокристаллы получены из Лаборатории Народного предприятия К. Цейсс (руководитель — д-р К. Людке).

Методика и результаты эксперимента

Для получения протонного тока мы использовали Дрезденский циклотрон. Отношение интервалов времени включения и выключения тока постоянное, при частоте импульсов 25 Hz равнялось 1 : 1 (иногда 1 : 2). При помощи вольфрамовой диафрагмы с отверстием диаметром 15 мм выделялся протонный луч, попадающий на мишень. Рабочая площадь всех фотоэлектрических приемников была одинаковая (за исключением монокристаллов CdS (0,15×5 мм). Величина попадающего на мишень протонного тока при помощи дефокусирования пучка перед входом в реакционную камеру варьировалась в пределах $1 \cdot 10^{-8}$—$2 \cdot 10^{-7}$ A. Энергия протонов равнялась 6,7 MeV. Различные мишени, предназначенные для измерения протонного тока, находились на сменном устройстве, снабженном телефонным искателем: а) монокристалл CdS; б) плоскостный элемент CdSe и сцинтиллятор CdJ(Tl); в) фотоэлемент и сцинтиллятор CsJ(Tl); г) селеновый элемент типа F и сцинтиллятор CsJ(Tl); д) селеновый фотоэлемент типа F; е) клетка Фарадея длиной 50 мм.

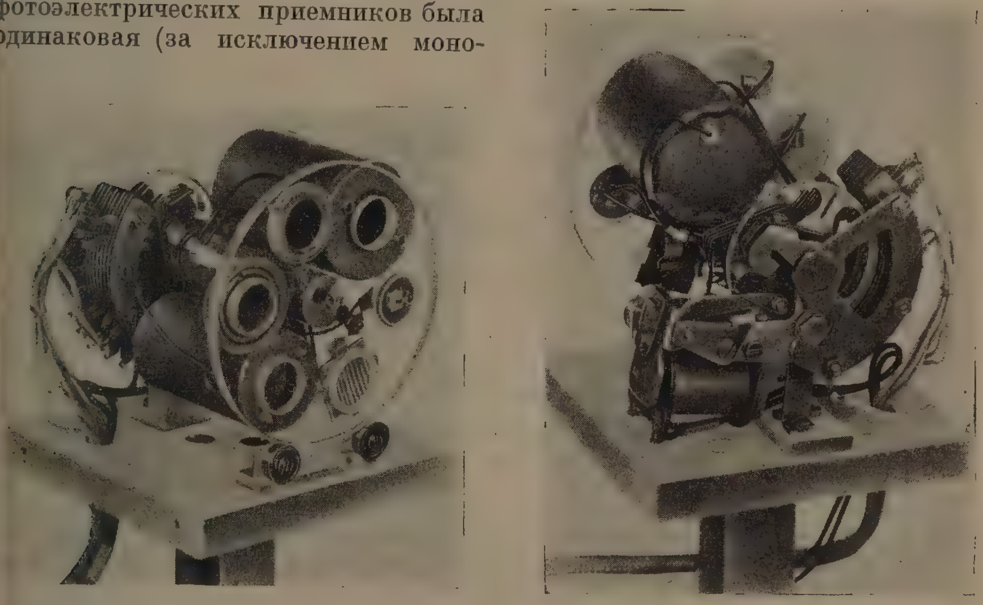

а б

Рис. 2. Устройство для крепления шести различных мишеней; *а* — вид спереди; *б* — вид сзади (на рисунке видно приспособление для смены мишеней во время работы)

При помощи упомянутого устройства возможно было включить любую из исследуемых мишеней в поток протонов. Общая схема устройства показана на рис. 2.

Полученные результаты изображены на рис. 3—7. Осуществить постоянство протонного тока в течение достаточно продолжительного промежутка времени оказалось невозможным. По этой причине результаты не совсем точны. Из рис. 3 видно, что при высоких нагрузках люминесцентное свечение монокристалла уже не пропорционально протонному току.

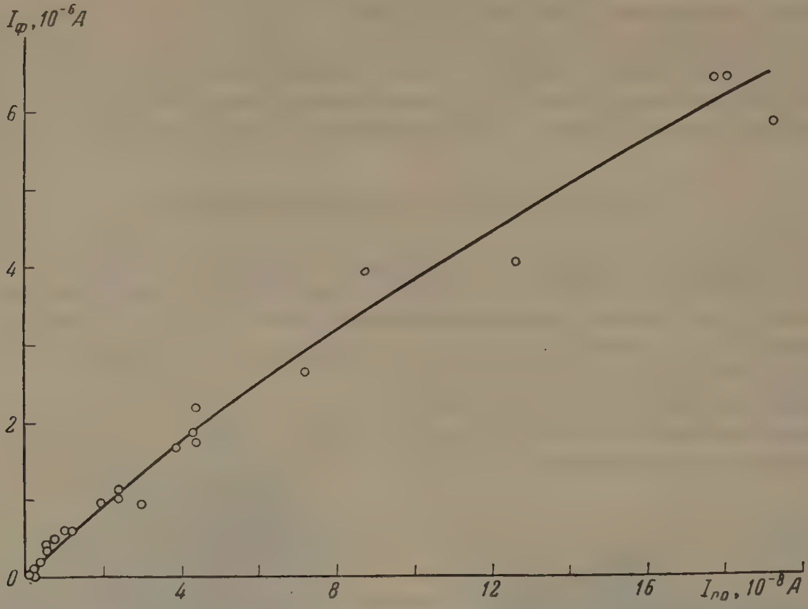


Рис. 3. Зависимость фототока от протонного тока для комбинации фотоэлемент—сцинтиллятор CsJ

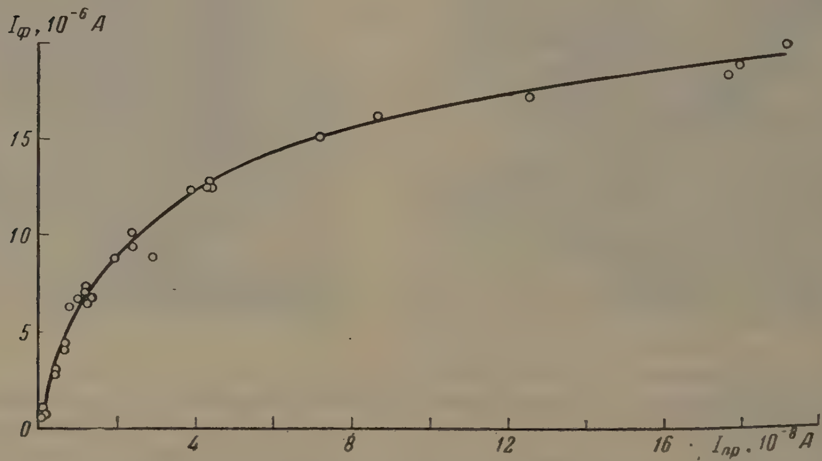


Рис. 4. Зависимость фототока от протонного тока для комбинации фотосопротивление типа SeF — сцинтиллятор.

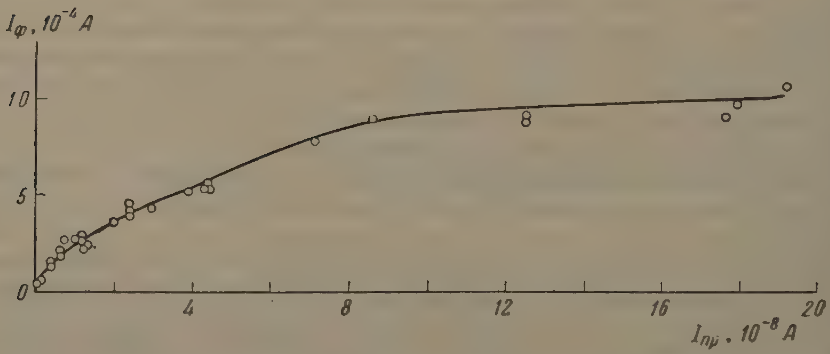


Рис. 5. Зависимость фототока от протонного тока для комбинации фотосопротивление CdSeF — сцинтиллятор

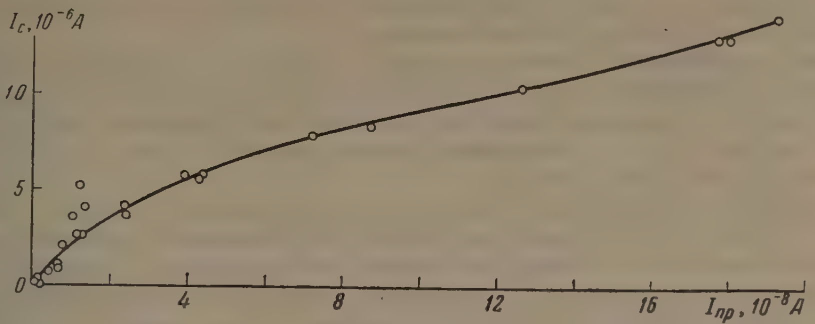


Рис. 6. Зависимость сигнального тока от протонного тока при прямой бомбардировке фотоэлемента типа SeF

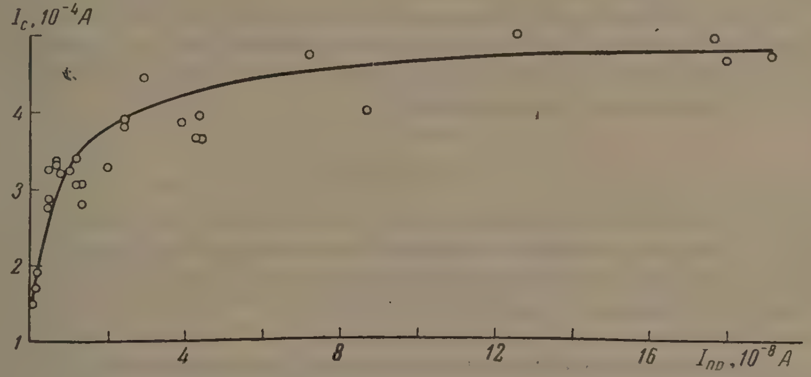


Рис. 7. Зависимость сигнального тока от протонного тока при прямой бомбардировке монокристалла CdS

На рис. 4 и 5 изображены результаты опытов, при которых свет от сцинтиллятора падал на селеновый фотоэлемент типа F или на плоскостный фотоэлемент типа CdSe. Растр фотосопротивления CdSe покрывал около 50% обращенной к свету стороны. При более подходящем выборе растра можно ожидать повышения чувствительности. Рабочее напряжение фотосопротивления равнялось 6 V. Путем повышения предварительного напряжения возможно улучшение фактора умножения. Таким образом, комбинация фотосопротивление — сцинтиллятор из CsJ(Tl) обеспечивает в 100 раз больший сигнальный ток, чем комбинация селеновый фотоэлемент — сцинтиллятор из CsJ(Tl).

Результаты прямого облучения селеновых фотоэлементов с запирающим слоем и монокристаллических фотосопротивлений из CdS изображены на рис. 6 и 7. Для обоих типов фотоэлементов получены кривые, аналогичные полученным при возбуждении их светом. На основании полученных экспериментальных результатов пока еще нельзя сказать, подобен ли механизм протонного воздействия механизму фотоэффекта. Решение этого вопроса является задачей дальнейших, более тщательных исследований.

Будем называть отношение сигнального тока к протонному току выходом A. Для комбинации сцинтиллятор — фотоэлемент $A = 34$ при 0,2 μA, а для комбинации спинтиллятор — селеновый фотоэлемент $A = 100$. Более высокое значение A для второго случая объясняется более высоким квантовым выходом селенового фотоэлемента в области излучения сцинтиллятора. Для фотокатодов типа Cs_3Sb область эмиссии сцинтиллятора NaJ(Tl) была бы более подходящей, но они обладают рядом нежелательных физических свойств (например, высокой гигроскопичностью). Повышение выхода и получение линейной характеристики для комбинации сцинтиллятор — селеновый фотоэлемент осуществимо, как известно, путем снижения рабочего сопротивления.

При комбинации сцинтиллятора CsJ(Tl) с фотосопротивлением $A \approx 5000$. Повышение выхода возможно путем изменения отношения площади растра к площади фоточувствительности, равнявшегося в упомянутом случае 1 : 1, и повышением приложенного к фотоэлементу напряжения, которое равнялось 6 V.

При прямом попадании протонов на фотоэлемент выход $A = 70$ при $I_{\text{пр}} = 0{,}2\ \mu$A и $A = 180$ при $I_{\text{пр}} = 0{,}02\ \mu$A. Показания отличаются высокой стабильностью. Непосредственная бомбардировка фотосопротивления протонами привела к неожиданно высоким значениям сигнального тока. Протонному току 0,2 μA соответствовал выход $A = 860\,000$, а протонному току 0,02 μA — $A = 8\,000\,000$.

При возбуждении протонами с энергией 6 MeV квантовый выход оказывается в 100÷1000 раз меньшим, чем при возбуждении зеленым светом. Таким образом, фотосопротивление CdS является чрезвычайно высокочувствительным и малогабаритным детектором для измерения протонных токов, хотя его стабильность не выдерживает сравнения со стабильностью селенового фотоэлемента.

Заключение

Использование фотоэлектрических устройств (со сцинтиллятором или без него) в качестве детектора излучения* позволило исследовать область явлений, ранее почти недоступную изучению. Таково, например, непосредственное измерение протонных токов $< 10^{-10}$ A (т. е. при количестве протонов в секунду $< 10^{10}$). При значении $> 10^6$ прот/сек измерения при помощи сцинтилляционных счетчиков нормального изготовления затруднительны из-за недостаточной временно́й разрешающей способности цифровых счетных устройств.

Отметим, что для интегральных измерений мы использовали сцинтилляторы с относительно большой рабочей площадью (диаметром 25 мм) в сочетании с селеновыми фотоэлементами; с другой стороны, чувствительность и малые габариты фотосопротивлений типа CdS способствовали изучению пространственных отношений полей излучения.

Представляется удобным применение исследованных нами детекторов для измерения малых интенсивностей при работе на масс-спектрометрах. Исследования будут продолжаться в намеченном направлении. При этом мы надеемся получить сведения относительно изменений, происходящих в селеновых фотоэлементах и в кадмиево-сульфидных или кадмиево-селеновых фотосопротивлениях под действием непосредственной бомбардировки протонами. Такие сведения в первую очередь могли бы служить для более точного определения постоянства работы протонных детекторов.

Выражаем благодарность руководителю Отдела циклотрона главному инженеру Хикману (Отделение физики атомного ядра, руководитель проф. Шантльмейстер) за помощь при измерениях.

Центральный институт ядерных исследований,
Дрезден, Народное предприятие К. Цейсс, Иена, ГДР

Цитированная литература

1. Dietzel G., Görlich P., Krohs A., Arbeitstagung Festkörperphys. u. Phys. d. Leuchtstoffe in Erfurt, 110 (1958); Jenaer Jb., 1, 203 (1958).

---

* Все использованные нами мишени и сцинциллятары — приборы серийного производства Народного предприятия К. Цейсс, Иена.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. Н. ПЕТРОВ

ИЗУЧЕНИЕ СОУДАРЕНИЯ ИОНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛОВ

При соударении ионов с поверхностью металлов происходит ряд процессов, исследование которых представляет большой практический и научный интерес. Изучение ионно-электронной эмиссии и отражения ионов может дать весьма важные сведения об электронных переходах, имеющих место при соударении иона с атомами мишени, и позволит вплотную подойти к пониманию механизма соударения атомных частиц.

К настоящему времени значительные успехи достигнуты в изучении потенциального вырывания электронов [1—4], для которого не требуется, однако, собственно соударения бомбардирующей частицы с поверхностью, а необходимо лишь некоторое их сближение. Кинетическое вырывание изучено значительно хуже, так как работ, проведенных методически совершенно и с хорошо воспроизводимыми и определенными условиями на поверхности мишени, очень немного. Твердо установлено лишь, что до энергий ионов порядка 1 keV кинетическое вырывание электронов как щелочными ионами [5, 6], так и ионами инертных газов [2, 3] (для He^+ — до $E \sim 0{,}4$ keV) практически отсутствует. Надежных количественных данных о зависимости γ от энергии ионов пока нет.

Для выяснения процессов, происходящих при кинетическом выры-ании электронов, и установления закономерностей явления нами было редпринято изучение эмиссии с мишеней из тугоплавких металлов при бстреле их некоторыми ионами, причем особое внимание уделялось истоте поверхности мишени.

С целью установить роль структуры электронных оболочек бомбардирующих ионов в процессе кинетического вырывания было решено прове-ти сравнительные измерения вторичной эмиссии с мишеней, обстрели-аемых ионами калия и аргона, занимающих соседние места в периодической таблице. Очевидно, что электронная конфигурация иона калия одобна конфигурации атома аргона (заполнена оболочка $3p$), тогда как иона аргона она подобна конфигурации атома хлора (в $3p$ недостает дного электрона).

Основной методической трудностью при работе с ионами щелочных металлов следует считать загрязнение поверхности мишени самим ионным учком. Важно подчеркнуть также, что во время измерений ионно-элек-ронной эмиссии с нагретой мишени запирается ток частиц, испытавших ней положительную поверхностную ионизацию, и тем самым очистка ишени весьма сильно затрудняется. Поэтому была разработана мето-ка, впервые позволившая проводить измерения при высоких температу-ах мишени в условиях значительной термоэлектронной эмиссии.

В данной работе [7] ионный пучок модулировался с частотой порядка скольких сотен герц. В цепи мишень — коллектор имелся резонансный нтур, настроенный на эту частоту. Контур практически беспрепятствен- пропускал постоянную составляющую термоэлектронной эмиссии, в время как выделенная им основная гармоника модулированного тока оричной эмиссии поступала на узкополосный усилитель, а затем на осциллограф и ламповый вольтметр. Сравнивая осциллограммы вторичных и первичного токов, можно было судить о знаке вторичных токов, тогда как ламповый вольтметр облегчал определение их абсолютных значений. Отношение амплитуды вторичного тока при потенциале коллектора относительно мишени $V_к \gg 0$, достаточном для предотвращения

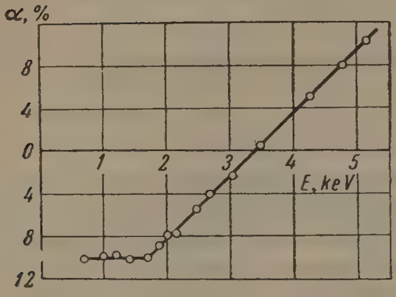


Рис. 1. Зависимость коэффициента α от энергии ионов калия для вольфрамовой мишени

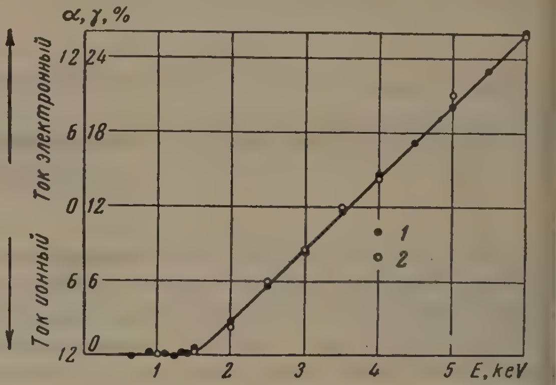


Рис. 2. Зависимость коэффициента кинетического вырывания электронов от энергии ионов калия (1) и аргона (2)

ограничения тока объемным зарядом, к амплитуде первичного ионного тока принималось равным коэффициенту α, который переходит в γ при отсутствии отраженных ионов с энергией свыше εV_k.

Измерения коэффициентов α и K, проводившиеся при температуре мишени до 2000° K, показали отсутствие зависимости их от интенсивности ионного пучка, свидетельствуя в пользу чистоты ее поверхности. Работа проводилась при давлении не свыше 1×10^{-6} мм рт. ст. Потенциал коллектора был ниже потенциала мишени все время, кроме моментов измерений коэффициента α.

На рис. 1 приводится зависимость $\alpha = f(E)$ для ионов калия, бомбардирующих вольфрамовую мишень при $T = 1900°$ K. До $E \sim 1{,}6$ keV коэффициент α не зависит от энергии ионов и отрицателен. При больших энергиях ионов имеет место линейный рост коэффициента α с энергией во всем изученном интервале E. Варьирование температуры мишени слабо влияло на значение α при малых энергиях ионов, хотя само плато $\alpha = f(E$ сохранялось, и не изменяло наклона прямой $\alpha = f(E)$ к оси энергий $\left(\frac{d\gamma}{dE} = \text{const}\right)$ при $E > 1{,}7$ keV. Совершенно аналогичные данные были получены и для танталовой мишени, причем в пределах погрешности из мерений совпали как значения E, соответствующие излому ($E_{гр}$), так и наклоны прямых $\alpha = f\ (E)$ при $E > 1{,}5 \div 1{,}8$ keV.

Из полученных данных можно видеть, что при $E < 1{,}6$ keV на коллек тор направляется ток быстрых отраженных ионов, причем примерн $8 \div 11\%$ ионов первичного пучка отражается от мишени, сохранив энер гию свыше εV_k (данные рис. 1 получены при $V_k = +300$ V). В то ж время вырывание электронов в этом интервале энергий практически от сутствует и начинается лишь при $E > 1{,}5 \div 1{,}7$ keV, причем коэффициен γ линейно зависит от энергии первичных ионов. Последнее справедливо если доля быстрых ионов, достигающих коллектора, не зависит от энер гии первичных ионов пучка, что подтверждается специальными измере ниями.

На рис. 2 черными точками показаны усредненные значения γ, полу ченные при измерениях с мишенями из Ta и W, причем значениям α в об ласти плато у кривой $\alpha = f(E)$ приписано значение $\gamma = 0$. Оказывается то $E_{гр}$ составляет примерно 1,5 keV, тогда как значение γ при $E = 6$ keV остигает 26%.

Работа с ионами аргона [8] проводилась на другой установке с ионым источником газоразрядного типа и секторным магнитным масс-анаизатором. Использовался статический гальванометрический метод изерений, поскольку ионы инертных газов не способны «загрязнять» иследуемую поверхность (при температурах ~ 1400 ÷ 1500° K, при коорых велись измерения, вероятность удержания внедренных атомов инертных газов в решетке металла исчезающе мала [9]). Предварительная тепловая обработка мишени, как и при работе с ионами K^+, состояла в длительном прокаливании при $T > 2000°$ K. Давление адсорбирующихся компонент газа при измерениях было ниже 1×10^{-6} мм рт. ст.

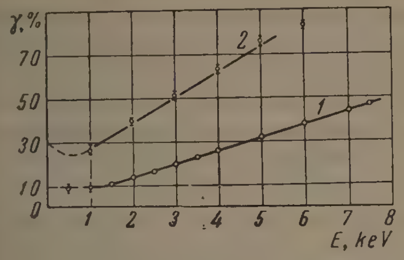


Рис. 3. Зависимость коэффициента γ от энергии ионов аргона (*1*) и гелия (*2*) для танталовой мишени

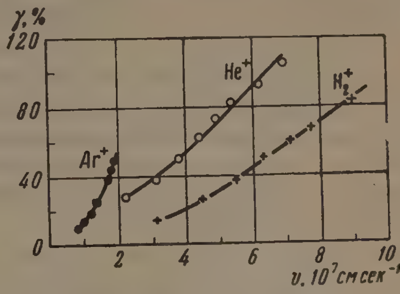


Рис. 4. Зависимость коэффициента γ от скорости ионов H_2^+, He^+ и Ar^+, бомбардирующих танталовую мишень

Данные для ионов Ar^+, бомбардирующих нагретую танталовую мишень, приводятся на рис. 3 (кривая *1*). При энергиях ионов свыше 1,5 keV имеет место ясно выраженный линейный рост γ с энергией во всем изученном интервале (до 7,5 keV). При малых энергиях ионов γ, будучи около 10%, не зависит от E, что с несомненностью указывает на потенциальный характер вырывания электронов (ср. с данными Хэгструма [2, 3], показанными пунктиром). Принимая, что связанное с потенциальным механизмом вырывания значение γ равно 10%, и вычитая его из экспериментальных данных, можно найти значение γ, обязанное только кинетической энергии ионов. Полученные таким способом данные будут справедливы, если потенциальное вырывание и для $E > 1,5$ keV не будет зависеть от энергии ионов, что вряд ли вызывает сомнения. Средние результаты, полученные таким образом, нанесены на рис. 2 (*2*) и показывают, что в пределах ошибок опытов наблюдается полное совпадение кинетического вырывания ионами калия и аргона.

Изучение вторичной эмиссии с танталовой мишени при обстреле ее ионами гелия (кривая *2* рис. 3), а также ионами молекулярного водорода [8] показало, что зависимость $\gamma = f(E)$ может рассматриваться как линейная в интервале энергий 1 ÷ 5 keV для He^+ и 1 ÷ 4 keV для H_2^+) и при больших энергиях ионов наблюдается замедление роста $\gamma = f(E$ с энергией $\left(\frac{d^2\gamma}{dE^2} < 0\right)$.

Таким образом, зависимость $\gamma = f(E)$ можно записать аналитически в виде

$$\gamma = \gamma_{пот} + C(E - E_{гр}),$$

где $\gamma_{пот}$ — коэффициент γ, обязанный потенциальному вырыванию электронов, в первом приближении не зависящий от E; $E_{гр}$ — граничная энергия ионов, а $C = \frac{d\gamma}{dE} \cdot C = 0$ для $E < E_{гр}$; для $E > E_{гр}$ C в некотором интервале энергий не зависит от E, а затем уменьшается и при очень больших E может стать даже отрицательной. $\gamma_{\text{пот}}$, C и $E_{\text{гр}}$ дают исчерпывающую характеристику зависимости ионно-электронной эмиссии от энергии ионов. Константа C зависит от сорта ионов и составляет обычно несколько процентов на килоэлектроновольт.

Можно рассмотреть зависимость коэффициента γ от скорости бомбардирующих ионов, пересчитав соответствующим образом данные $\gamma = f(E)$ (рис. 4). Для ионов He^+ и H_2^+ с энергией свыше примерно 5 keV имеет место линейная зависимость $\gamma = f(v)$, в общем аналогичная наблюдавшейся Тельковским [10] для молибденовой мишени. Следует отметить, однако, что получаемая экстраполяцией этих линейных участков «пороговая скорость» не оправдана физически, ибо, как показано выше, при энергиях ионов, близких к граничной, линейная зависимость γ от скорости ионов не имеет места.

Проведенные нами опыты по изучению ионно-электронной эмиссии с Mo- и W-мишеней под действием ионов Cd^+ с энергией $0{,}3 \div 1$ keV и Zn^+ до 1,6 keV [8] показали, что кинетическое вырывание электронов в исследованном интервале энергий также не имеет места.

Суммируя экспериментальные данные, мы приходим к следующим выводам:

1. Существует некоторое граничное значение энергии ионов $E_{\text{гр}}$. Ионы с $E < E_{\text{гр}}$ практически не вырывают электроны за счет своей кинетической энергии.

2. Для $E > E_{\text{гр}}$ зависимость $\gamma = f(E)$ линейна в тем более широком интервале энергий, чем больше масса бомбардирующей частицы.

3. При дальнейшем увеличении энергии ионов наблюдается линейная зависимость $\gamma = f(v)$, а для $E \gg E_{\text{гр}}$ рост γ с v также замедляется.

4. Ионы K^+ и Ar^+, несмотря на наличие существенных различий в структуре электронных оболочек, дают одинаковое кинетическое вырывание электронов, при $0{,}5 < E < 6$ keV не зависящее от сорта мишени (Ta, W).

Обсуждение процессов, приводящих к ионно-электронной эмиссии [11], привело нас к выводу, что за кинетическое вырывание электронов обычно ответственно возбуждение ионом связанных электронов металла, которым, однако, можно передать лишь энергию, не меньшую некоторого значения, определяемого шириной запрещенного промежутка и заполненной части зоны проводимости. Следовательно, должна существовать граничная энергия ионов, ниже которой кинетическое вырывание практически не должно наблюдаться. Поскольку данному связанному электрону, вероятно, может быть передана лишь небольшая часть полной энергии иона, то следует признать, что численные значения этого «порога» кинетического вырывания должны быть не очень малыми.

Процессы при соударении иона с поверхностью металла можно представить так. Приближаясь к поверхности, ион вступает в тесное взаимодействие с одним - двумя ионами решетки, в результате чего за счет уменьшения кинетической энергии иона увеличивается потенциальная энергия системы соударяющихся частиц.

Для медленных ионов ($E > E_{\text{гр}}$) при обратном превращении энергии вся потенциальная энергия переходит в кинетическую энергию расталкивающихся атомных частиц, и наблюдается отражение первичных частиц и катодное распыление. При энергии ионов $E \sim E_{\text{гр}}$ потенциальная энергия системы частиц в момент наибольшего сближения возрастает настолько, что один из наименее связанных электронов может быть возбужден выше уровня Ферми в металле, чего достаточно для объяснения появления ионно-электронной эмиссии (при заполнении дырки в основной зоне освобождающаяся энергия процессом типа Оже может быт передана другому электрону зоны проводимости, который получает возможность выйти в вакуум).

Механизм перехода части потенциальной энергии системы взаимодействующих частиц в кинетическую энергию одного из электронов пока не совсем ясен. Для понимания его необходимо провести квантовомеханическое рассмотрение процессов, сопровождающих соударение, вероятно, довольно сходных с теми, что имеют место при столкновении ионов с атомами газа. При сближении частиц происходит перекрывание их электронных облаков, тем большее, чем больше кинетическая энергия иона, и для удовлетворения принципа Паули электроны должны занять такие ячейки фазового пространства, которым соответствуют бо́льшие значения импульсов. При достаточном сближении частиц ($E \approx E_{\text{гр}}$) оказывается возможным возбуждение одного из электронов системы взаимодействующих частиц на свободные уровни металла.

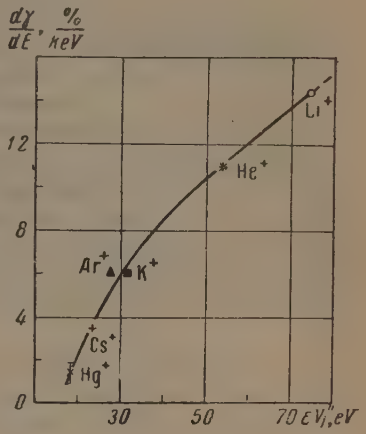


Рис. 5. Зависимость $\frac{d\gamma}{dE}$ от второго потенциала ионизации атомов элемента, ионы которого направляются на мишень, для $E > E_{\text{гр}}$

Сравнивая результаты экспериментальных работ с тем, что следует ожидать на основе предлагаемой гипотезы о механизме кинетического вырывания, можно видеть, что они находятся в хорошем качественном соответствии. В частности, проясняются такие непонятные ранее вопросы, как отсутствие зависимости ионно-электронной эмиссии от работы выхода мишени, а также влияние загрязнений мишени на выход электронов. Как известно, присутствие на ее поверхности посторонних частиц обычно увеличивает значения γ, что можно объяснить существованием на таких поверхностях локализованных электронов, связанных слабее, чем электроны металла. Понятным представляется и наличие кинетического вырывания с диэлектриков, намного большего, чем с металлов [12] (электроны в изученных диэлектриках связаны слабее, чем электроны основной зоны металла, и нет потерь энергии на взаимодействие с электронами проводимости).

Анализируя приводимые выше данные для ионов K^+ и Ar^+, необходимо отметить еще одно существенное обстоятельство. Казалось бы, что первопричиной одинакового кинетического вырывания электронов этими ионами является сходство их масс. Однако данные для других сортов ионов [5, 7, 8] показывают, что Li^+ более эффективно вырывает электроны, чем более легкий He^+, а Cs^+ — чем более тяжелый ион Hg^+, т. е. простой зависимости вырывания электронов от массы бомбардирующего иона нет. Однако помимо сходства масс, атомы калия и аргона обладают весьма близкими вторыми потенциалами ионизации, характеризующими энергию внешнего электрона у ионов этих элементов. Поэтому была рассмотрена зависимость $\frac{d\gamma}{dE}$ от второго потенциала ионизации атомов элементов, ионами которых обстреливались мишени (рис. 5 — данные работ [5, 7, 8]). Оказалось, что экспериментальные точки хорошо укладываются на одну кривую, легко экстраполируемую к нулевым значениям $\frac{d\gamma}{dE}$, т. е. как бы отсутствию кинетического вырывания, при $\varepsilon V_i'' \approx 17$ eV. При малых V_i'' можно ожидать начала срыва электронов с бомбардирующего иона, т. е. кинетическое вырывание электронов все же будет иметь место.

Имеющихся экспериментальных данных пока недостаточно, чтобы строго установить зависимость наклона прямой $\gamma = f(E)$ от второго потенциала ионизации атома бомбардирующей частицы, но работа в этом направлении, по-видимому, может дать очень ценные сведения для понимания процесса кинетического вырывания электронов ионами.

Цитированная литература

1. Шехтер Ш. Ш., Ж. эксперим. и теор. физ., **7**, 750 (1937).
2. Hagstrum H. D., Phys. Rev., **96**, 325 (1954); ibid., **104**, 317 (1956).
3. Hagstrum H. D., Phys. Rev., **104**, 672 (1956).
4. Hagstrum H. D., Phys. Rev., **96**, 336 (1954).
5. Еремеев М. А., Диссертация.— ЛПИ, Ленинград, 1952.
6. Арифов У. А., Диссертация.— ЛФТИ АН СССР, ФТИ АН УзССР, Ленинград, Ташкент 1954.
7. Петров Н. Н., Ж. физ. твердого тела, **2**, № 5 (1960).
8. Петров Н. Н., Ж. физ. твердого тела, **2**, № 5 (1960).
9. Thulin S., Arkiv. fys., **9**, 107 (1955).
10. Тельковский В. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1179 (1956).
11. Петров Н. Н., Ж. физ. твердого тела, **2**, № 6 (1960).
12. Батанов Г. М., Петров Н. Н., Ж. физ. твердого тела, **1**, 1856 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. Г. СИРОТЕНКО и Г. В. СПИВАК

ТРАВЯЩЕЕ РАЗРУШЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

В данной работе исследовалось катодное распыление поликристаллических и монокристаллических полупроводников — германия, кремния и ферритов. Работа преследовала следующие цели.

1. Распространить травление ионной бомбардировкой на больший класс полупроводников (ферриты, InSb и др.), так как до настоящего времени исследовалось травление бомбардировкой ионами лишь германия и кремния, и опубликованные результаты в известной мере противоречивы (см. ниже).
2. Работая в области кинетической энергии ионов, значительно отличающихся от пороговых (1 kV и больше), найти режимы распыления для полупроводников, при которых за небольшое время на поверхности развиваются ориентированные образования.
3. Изучить возникающий на полупроводниках микрорельеф с целью использовать выступы на поверхностях, образующиеся после ионного травления, для исследования автоэлектронной эмиссии.
4. Выявить те травящие нарушения полупроводниковых поверхностей, которые могут возникать в электронных и ионных приборах и нарушать их нормальную работу.

При катодном распылении в разряде в инертных газах на образцах, в местах нарушения их кристаллической решетки появляются фигуры травления, форма и ориентация которых характерны для данного зерна или грани [1—3]. Эти ориентированные образования подобны фигурам, развивающимся при химическом травлении металла. Таким образом, эти фигуры, возникающие при катодном распылении, могут служить для определения симметрии грани монокристалла или зерна поликристалла, а также для выявления нарушений в поверхностных слоях.

При этом имеется возможность вести над ними наблюдения при высоких температурах и сохранении чистоты поверхности, что неосуществимо при химическом травлении. Ионное разрушение германия и кремния изучалось рядом авторов, особенно в связи с приготовлением атомарно чистых поверхностей. Хониг [4] наблюдал возникновение ориентированных углублений и холмов на поверхностях германия и кремния. Вольский [5] сообщил о явлении травления Ge и Si после бомбардировки ионами аргона в разряде низкого давления. Однако Диллон и Фарнсворт [6] не нашли предпочтительного травления после бомбардировки ионами аргона поверхности германия. Указанные авторы работали в области энергий ионов до 400 eV и при малых плотностях токов. Венер [7], изучая распыление монокристаллов германия перпендикулярно падающими ионами ртути с энергиями, близкими к пороговым (50—100 eV), в плазме низкого давления порядка 1 μ и большой плотности тока, нашел, что на поверхности германия возникают ориентированные углубления, обнаруживающие ориентацию кристалла. В работе [8] описаны появляющиеся после бомбардировки ионами аргона усеченные конические холмы на гранях германия {111} и {110}. Таким образом, изучение поверхностей при травлении бомбардировкой ионами может дать интересные сведения для кристаллографии и металлографии.

Методика экспериментов и полученные результаты

В начале исследования катодное распыление германия, кремния и ферритов нами проводилось в тлеющем разряде в двухэлектродной трубке в аргоне и криптоне и в неоне на установке для ионного травления (УИТ-1). Однако в этих случаях катодное распыление является функцией геометрии трубки и давления газа и вследствие значительного разброса по энергиям бомбардирующих ионов и различия их угла падения на мишень, а также возвращения части распыленного металла обратно интерпретация результатов представляется затруднительной. Кроме того, заметные эффекты травления в таких устройствах возникают после продолжительного распыления.

Более четкие результаты и в более короткое время получаются при погружении мишеней в плазму большой плотности тока и низкого давления [9]. При этом в трубке, содержащей накаленный катод, используется достаточно низкое давление газа; обратное осаждение распыленных атомов на мишень может быть сведено к минимуму, и в ионной оболочке уменьшается число столкновений ионов с атомами газа. Кроме того, большая плотность ионного тока не дает возможности формироваться загрязнениям на поверхности, и сам процесс распыления значительно ускоряется. Если мишень велика по сравнению с толщиной ионной оболочки, то падение ионов будет перпендикулярным. В наших экспериментах мишени из германия, кремния и ферритов погружались в плазму криптона, которая создавалась в трехэлектродной трубке между анодом и накаленным вольфрамовым катодом, служившим для облегчения ионизации разрядного промежутка. В большинстве случаев образцы распылялись при разрядном токе 1,5 A и давлении криптона от 1 до 50 μ. Для быстрой смены образцов трубка имела шлиф и не отжигалась. Перед погружением в плазму образцы механически полировались аллундом или окисью хрома, а затем промывались спиртом.

Нами четко установлено, что под действием ионной бомбардировки германия, кремния и ферритов происходило травящее разрушение полупроводника, причем на низкоиндексных плоскостях часто возникают ориентированные фигуры травления, отражающие симметрию соответствующей грани. На рис. 1 показана фотография плоскости {100} монокристалла германия после распыления при напряжении 1 kV, плотности тока на образец 8 mA см^{-2} и давлении 1 μ в течение 30 мин. Поверхность состоит из образований четырехкратной симметрии с плоскими участками, почти параллельными поверхности грани. Интересно отметить, что при распылении той же грани при других напряжениях и плотностях тока и большем давлении появляется другой рельеф, состоящий из ямок травления, но ориентированных фигур нет.

При распылении грани {110} монокристаллического германия появляются фигуры двухкратной симметрии (рис. 2). Данные фигуры получаются в режиме: напряжение 1 kV, плотность тока 5 mA см^{-2}, давление 1 μ, время 55 мин.

При распылении грани {111} монокристалла германия в режиме: напряжение 1 kV, плотность тока 5 mA см^{-2}, давление $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., время распыления 1 час, появились округленные фигуры трехкратной симметрии (рис. 3).

Наблюдалось (рис. 4) также образование усеченных конических ямок травления на плоскости германия, близкой к {111}, при напряжении 1 kV, плотности тока 3 mA см^{-2}, давлении 1 μ, времени распыления 45 мин.

Таким образом, ориентированные фигуры на кристаллографических плоскостях германия возникают при плотностях тока 3—8 mA см^{-2}, при напряжении порядка 1 kV. На плоскости монокристаллического марганцевого феррита, близкой к {100}, плоскости скола, при напряжении

1400 V, плотности тока 12 mA см^{-2} и давлении $2\cdot10^{-2}$ мм рт. ст. при распылении в течение 2 час были обнаружены четырехгранные пирамиды, вытянутые в одном направлении (рис. 5).

При распылении в течение часа на одной из граней монокристалла марганцевого феррита, ориентация которой не определялась, возник рельеф, показанный на рис. 6. Кроме распыления монокристаллических ферритов, производилось также распыление поликристаллических образцов. Иногда фигуры, появляющиеся на поверхностях германия и кремния, представляют конические ямки травления и дают картину, близкую к получаемой химическим травлением (рис. 7 — распыление грани кремния {111} при напряжении 1,2 kV и плотности тока 3 mA см^{-2} в течение 1,5 часа). После продолжительного распыления на грани германия {111} такого рельефа получаются фигуры, показанные на рис. 8.

Вольский и Паттель [10] при распылении медленными ионами обнаружили холмы и ямки травления. Для образцов германия {100} и кремния {111} было получено большое число спиральных образований. Однако происхождение этих ямок еще не ясно; во всяком случае сомнительно, что они всегда выявляют дислокации. На рис. 9 и 10 показана грань {111} кремния после распыления в криптоне при плотности тока порядка 10 mA см^{-2}, при увеличениях 250× и 600×. После распыления поверхность разбивается на ряд областей, которые возникают не на всей травящейся поверхности. Образование такого рельефа, по-видимому, связано со структурами, наблюдаемыми на монокристаллах металлов с примесями.

Значительный интерес представляет изучение формирования ориентированных фигур при распылении. При изучении распыления германия ионами малых (близких к пороговым) энергий [3] было показано, что атомы распыляются в направлении наиболее плотной упаковки. Таким образом, при малых энергиях существенную роль может играть преимущественное распыление вещества в определенных кристаллографических направлениях. В этом случае можно, исходя из импульсной теории, объяснить возникновение ориентированных фигур. Однако в работе [11] было показано, что симметричные фигуры у монокристалла меди могут появляться и при распылении поверхности быстрыми ионами (до 6 kV). Огранка фигур в этом случае становится менее четкой.

Поэтому представляло интерес проверить, возникает ли правильный рельеф для энергий ионов, значительно отличающихся от пороговых (1 kV), для монокристаллических полупроводников: германия, кремния и ферритов, что и выполнялось в данной работе. Появляющиеся при распылении на поверхности кристалла ориентированные фигуры в большинстве случаев являются углублениями. Но в некоторых случаях [2—3] наблюдался рост ориентированных холмов.

Венер [3] высказал предположение, что ограненные холмы возникают при распылении грани с наибольшей плотностью упаковки, так как в этом случае значительная часть атомов распыляется вдоль плотно упакованных направлений, параллельных грани, и поэтому может улавливаться выступами поверхности.

Однако в работе [12] показано, что образование ориентированных выступов связано не только с плотностью упаковки атомов на распыляемой грани, ибо на одной и той же грани (0001) висмута появились шестигранные возвышенности, а у цинка — шестигранные углубления. При распылении монокристалла меди на одних и тех же гранях при одних условиях возникали углубления, при других возвышенности.

Следовательно, холмы появляются при интенсивном распылении, когда на поверхности могут конденсироваться пары распыленного вещества, давая начало роста микромонокристаллам (большие плотности тока и давление газа). Итак, мы приходим к заключению, что образование возвышенностей объясняется либо ростом кристалла из конденсирую-

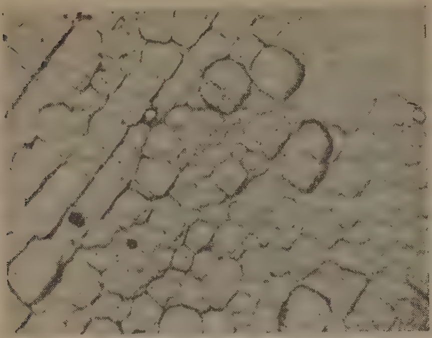


Рис. 1. Плоскость Ge {100} после распыления в режиме: V — 1 kV; i — 8 mA см$^{-2}$; p — 10^{-3} мм рт. ст.; t — 30 мин. 250 ×

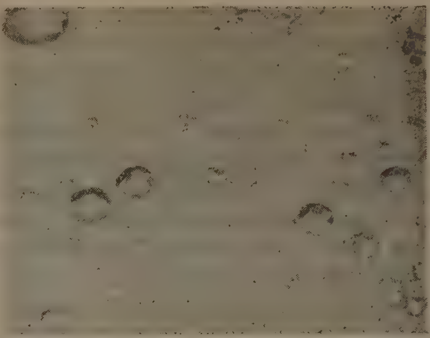


Рис. 2. Плоскость Ge {110} после распыления в режиме: V — 1 kV; i — 5 mA см$^{-2}$; p — 10^{-3} мм рт. ст.; t — 55 мин. 250 ×

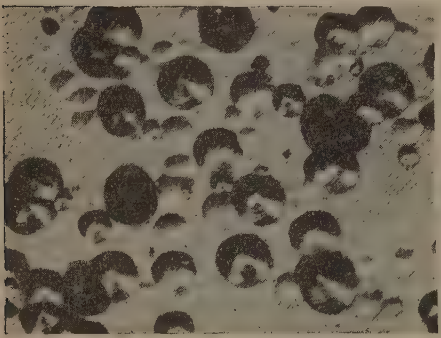


Рис. 3. Грань Ge {111} после распыления в режиме: V — 1 kV; i — 5 mA см$^{-2}$; p — 2·10^{-2} мм рт. ст.; t — 1 час. 250 ×

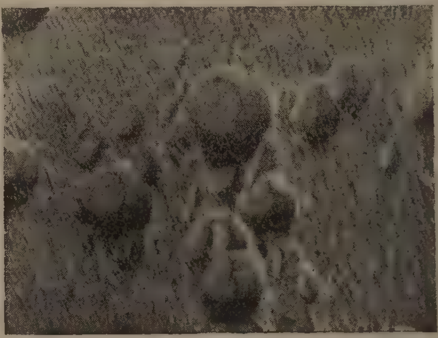


Рис. 4. Плоскость, близкая к {111}. Режим: V — 1 kV; i — 3 mA см$^{-2}$; p — 10^{-3} мм рт. ст.; t — 45 мин. 600 ×

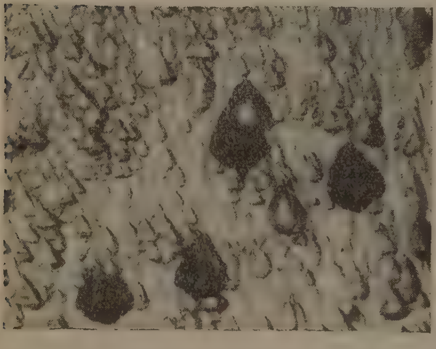


Рис. 5. Плоскость скола марганцевого феррита после распыления при V — 1,4 kV; i — 12 mA см$^{-2}$; p — 2·10^{-2} мм рт. ст.; t — 2 час. 600 ×

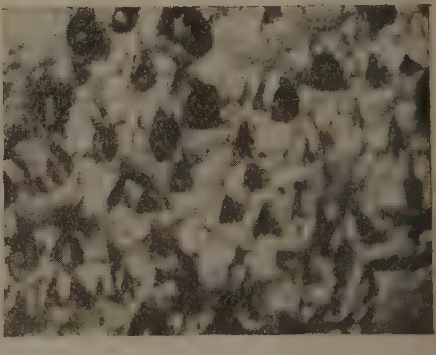


Рис. 6. Плоскость Mn феррита, ориентация которой не определялась, после распыления в течение часа. 600 ×

Рис. 7. Грань Si {111} после распыления в режиме: V — 1,2 kV; i — 3 mA см$^{-2}$; p — $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.; t — 1,5 час. 250 ×

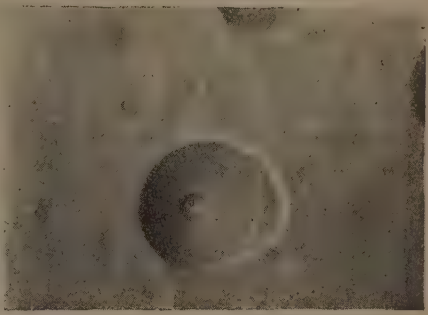


Рис. 8. Плоскость Ge {111} после продолжительного распыления. 600 ×

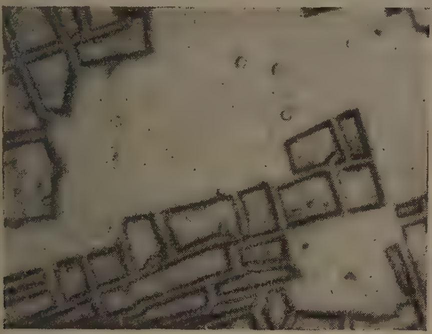


Рис. 9. Грань Si {111} после распыления в криптоне при i — 10 mA см$^{-2}$. 250 ×

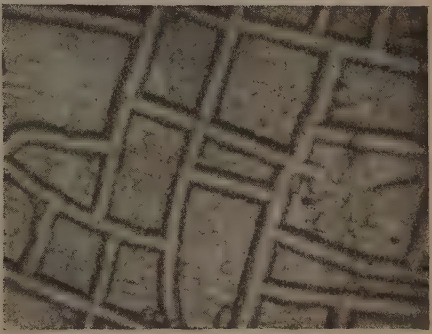


Рис. 10. Участок той же грани, что на рис. 9, при 600 ×

Рис. 11. Выступы на грани Si, распыленной при V — 1,5 kV; i — 7 mA см$^{-2}$; p—10^{-3} мм рт. ст.; t—1 час

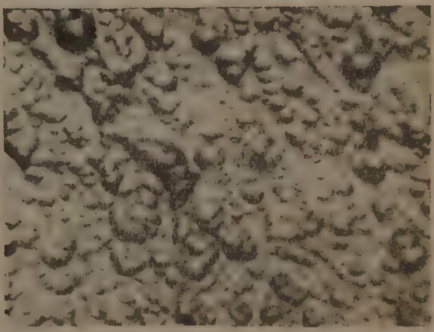


Рис. 12. Плоскость Si, на которой образуются выступы. 250 ×

щихся паров, либо задержкой вылетающих атомов выступами поверхности. Симметричные же углубления появляются вследствие повышенной скорости распыления в определенных кристаллографических направлениях.

Нами наблюдался в криптоне рост холмов на гранях монокристаллического кремния при напряжении 1,5 kV, плотности тока 7 mA см$^{-2}$ и давлении порядка 1 μ в течение 1 часа. В данном случае обратным осаждением распыленного материала можно пренебречь, и механизм роста холмов, по-видимому, объясняется поверхностной миграцией, при которой все атомы приходят с поверхности кристалла (рис. 11). Одновременно с ростом холмов на гранях кремния идет избирательное травление, при котором возникают ямки травления (рис. 12).

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Спивак Г. В., Юрасова В. Е., Прилежаева И. Н., Правдина Е. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1184 (1956).
2. Юрасова В. Е., Кристаллография, **2**, 770 (1957).
3. Wehner G. K., Phys. Rev., **102**, 690 (1956).
4. Honig R. E., Bull. Amer. Phys. Soc., **2**, 34 (1957).
5. Wolsky S. P., J. Electrochem. Soc., **104**, 142 (1957).
6. Dillon J. A., Farnsworth A. E., J. Appl. Phys., **28**, 174 (1957).
7. Wehner G. K., J. Appl. Phys., **29**, 2, 217 (1958).
8. Meckel B. B., Swalin R. A., J. Appl. Phys., **30**, 1, 89 (1959).
9. Спивак Г. В., Прилежаева И. Н., Савочкина О. И., Ж. техн. физ., **23**, 225 (1953).
10. Wolsky S. P., Pattel J. R., Report on 19. Ann. Conf. Phys. Electronics, p. 12.—USA, 1959.
11. Юрасова В. Е., Ж. техн. физ., **28**, 1968 (1958).
12. Юрасова В. Е., Диссертация. — Физ. фак., МГУ, 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. Н. ВАПНИК, Л. Г. ГУРВИЧ и Н. В. ЗИНОВЬЕВ

К ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ ИОНОВ ОТ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Процессам ионно-ионной эмиссии до сих пор не посвящалось многочисленных теоретических исследований. Лишь в самое последнее время Розом [1] была сделана попытка разработать, исходя из определенных предположений, теорию вторичной ионно-ионной эмиссии. В своей работе Роз предложил рассматривать процесс вторичной ионно-ионной эмиссии как столкновение потока ионов (газа) с газом из атомов, составляющих твердое тело. Такая модель явления позволяет использовать для математического описания процесса кинетическое уравнение Больцмана и методы его решения, хорошо разработанные в теории замедления нейтронов. Однако в отличие от движения нейтронов в твердом теле движение ионов в твердом теле можно описывать газокинетическими методами лишь с определенным приближением, так как все время движения в твердом теле ион взаимодействует с атомами, а нейтрон лишь при столкновении с ядром.

Другим серьезным препятствием на пути создания теории вторичной ионно-ионной эмиссии является скудость экспериментальных данных о сечении рассеяния ионов на атомах для энергий от нескольких электронвольт до нескольких килоэлектронвольт.

Наконец, последовательная теория ионно-ионной эмиссии должна учитывать и наличие процессов неупругих взаимодействий: перезарядки и нейтрализации ионов, идущих одновременно с процессами рассеяния.

Разработанный в Академии наук УзССР метод двойной модуляции позволяет одновременно наблюдать и регистрировать все вторичные процессы, происходящие при взаимодействии ионов с атомами твердых тел [2]. Этот же метод [3, 4] позволил разделить и измерить отдельно рассеянные, испаренные и диффузионные ионы, что позволяет судить о происхождении вторичных ионов ионно-ионной эмиссии.

Все разрабатываемые теории ионно-ионной эмиссии фактически позволяют рассчитать ток рассеянных ионов. Как показано [4] для калия на вольфраме до температур мишени порядка 1000° K, рассеянные ионы являются практически единственным компонентом эмиссии, и лишь при более высоких температурах начинают появляться испаренные и диффузионные ионы. Наличие подобного температурного критерия имеет важное значение для сравнения расчетных результатов с данными эксперимента. Вместе с тем перед теорией возникает задача одновременного учета всех процессов. Однако если процессы диффузии и испарения теоретически разработаны, по крайней мере для упругих конкретных задач, то разработка теории для рассеянных ионов наталкивается на ряд трудностей, преодоление которых происходит не всегда успешно. Примером этому может служить теория Роза.

В расчете Роза использовано кинетическое уравнение Больцмана, которое заведомо неприменимо для энергий ионов порядка энергии связи. Однако для бо́льших энергий ионов его применение с рядом ограничений должно быть возможно.

Неправомерным в теории Роза является использование борновского приближения для расчета сечения взаимодействия иона и атома в области энергий, где это приближение неприменимо. Замена этого неправильного сечения другим, в тысячи раз отличным от него при отбрасывании второго и последующих членов ряда, в который разложено борновское сечение, еще более неправомерна. Результаты расчета коэффициента ионно-ионной эмиссии для рубидия, калия и цезия на молибдене в 3—4 раза превосходят экспериментальные данные, полученные Брюнне для энергии падающих ионов 2000 eV. Таким образом, расчет Роза содержит ряд неточностей и вследствие пренебрежения при обрывании ряда не связан с заранее определенным сечением взаимодействия иона с атомом.

Представляет большой интерес проведение расчетов, в которых на основе определенного, соответствующего данной энергии сечения взаимодействия иона и атома будет проведено вычисление коэффициента ионно-ионной эмиссии. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными для рассеянных ионов позволит судить о характере взаимодействия иона с атомами в твердом теле.

В ряде работ [5—7], посвященных исследованию взаимодействия ионов и атомов и атомов между собой, делаются выводы, что для энергий меньше 1000 eV сечение взаимодействия для рассеяния должно быть сферически симметричным. Поскольку для этой же области энергий имеются надежные экспериментальные данные, мы решили провести расчет коэффициента ионно-ионной эмиссии при помощи приближения, использующего решение кинетического уравнения Больцмана:

$$\frac{\partial N(\mathbf{r},\ \mathbf{v},\ \mathbf{t})}{\partial t} = -nQ(\mathbf{v})\,\mathbf{v}N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + n\int f(\mathbf{v}', \mathbf{v})\,\mathbf{v}'Q(\mathbf{v}')\,N(\mathbf{r},\ \mathbf{v}',\ t)\,d\mathbf{v}', \qquad (1$$

в котором n — целое число центров рассеяния в единице объема а $f(\mathbf{v}',\mathbf{v})$ — вероятность изменения скорости иона с $\mathbf{v}'$ на $\mathbf{v}$ при одном столкновении. Для решения нашей задачи достаточно воспользоваться стационарным кинетическим уравнением:

$$K\cos\vartheta\,\frac{\partial}{\partial z}N(z, K, \vartheta) = -nQ(K)\,KN(z, K, \vartheta) + \\ + n\int f(K', K, \vartheta', \vartheta)\,Q_s(K')\,K'N(z, K', \vartheta')\,dK'd\Omega', \qquad (2$$

где z — расстояние от поверхности твердого тела; K', K — импульсы иона до и после столкновения; ϑ', ϑ — угол между осью z и направлением движения иона до и после столкновения.

Математические методы решения уравнения (2), разработанные в [6] были использованы и нами, причем сечение принято сферически симметричным в системе центра масс и имело форму:

$$dQ = \frac{\sigma_0}{2}\sin\theta\left[\frac{2}{\mu}\cos\theta + \sqrt{1 - \frac{\sin^2\theta}{\mu^2}} + \frac{\cos^2\theta}{\mu^2\sqrt{1 - \frac{\sin^2\theta}{\mu^2}}}\right]d\theta\,, \qquad (3$$

где σ_0 — полное сечение; $\mu = \frac{m_1}{m_2}$ — отношение масс атомов мишени и бомбардирующих атомов, а θ — угол рассеяния, который связан, как известно, с импульсами K' и K соотношением:

$$\cos\theta = \frac{1-\mu}{2}\frac{K'}{K} + \frac{1+\mu}{2}\frac{K}{K'}. \qquad (4$$

Для облегчения решения выражение (3) заменено приближенным выражением

$$dQ = -\frac{\sigma_0}{2}\left[\frac{2}{\mu}\cos\theta + (1 - 1/\mu^2 + \frac{2}{\mu^2}\cos^2\theta)\times\right. \\ \left.\times(1 + 1/2\mu^2 - \frac{1}{2\mu^2}\cos^2\theta)\right]d\cos\theta, \qquad (5$$

которое используется при решении уравнения (2) для расчета коэффициента ионно-ионной эмиссии. При решении мы также воспользовались подразделением на так называемые ударные интервалы по энергиям: первый —

$$E_0 \geqslant E \geqslant E_0 \left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2, \tag{6}$$

второй —

$$\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2 E_0 \geqslant E \geqslant \left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^4 E_0 \tag{7}$$

и т. д.

Конкретные значения первых двух ударных интервалов для некоторых пар атомов приведены в таблице. Очевидно, что для цезия и рубидия на молибдене достаточно одного ударного интервала, а для цезия на вольфраме один ударный интервал даст несколько заниженное значение коэффициента ионно-ионной эмиссии.

Ион	Мишень	μ	$\left\lvert\frac{1-\mu}{1+\mu}\right\rvert$	$\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2$	$\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^4$	$\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^6$
Li^6	Mo^{96}	16	0,881	0,744	0,553	0,306
K^{39}	Mo^{96}	2,46	0,422	0,176	0,031	0,001
Rb^{87}	Mo^{96}	1,10	0,045	0,002	0,000	0,000
Cs^{133}	Mo^{96}	0,72	0,170	0,029	0,001	0,000
Rb^{87}	W^{184}	2,11	0,357	0,130	0,017	0,000
Cs^{133}	W^{184}	1,38	0,160	0,026	0,001	0,000

Результаты расчета коэффициента ионно-ионной эмиссии для первого ударного интервала получены в виде следующего ряда:

$$\rho = \sum_{n=1} \int\limits_{\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2}^{1} \frac{(-1)^{n-1} b_n(\mu)}{(n-1)!\,2^n} (\ln x)^{n-1} dx. \tag{8}$$

Коэффициент ионно-ионной эмиссии для группы отраженных ионов, энергия которых лежит в первом ударном интервале для различных μ, представлен на рис. 1; пунктиром нанесен полученный на основании качественного анализа возможный ход той же кривой при учете второго и последующих ударных интервалов.

На рис. 2 приведена кривая энергетической зависимости коэффициента рассеянных ионов цезия на вольфраме из работы [4] и (пунктиром) рассчитанный нами коэффициент для первого ударного интервала, который, как и следует ожидать, несколько меньше измеренного, так как при расчете исключены отраженные ионы с энергией меньше 0,026 от энергии падающих ионов. Можно считать, что совпадение численных величин измеренного и рассчитанного коэффициентов отражения цезия от вольфрама для энергий падающих ионов от 700 до 1000 eV является удовлетворительной. Однако ход расчетной и измеренной кривых не совпадает, так

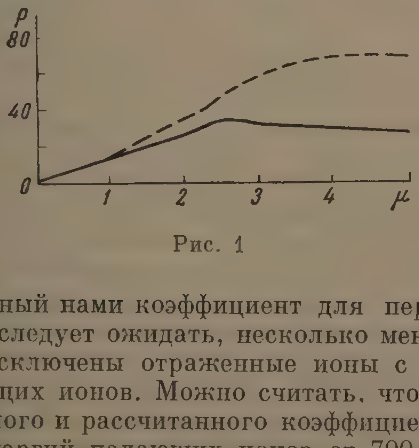


Рис. 1

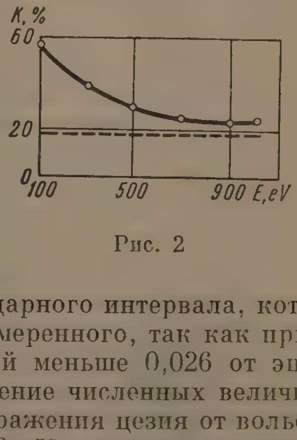


Рис. 2

как принятая нами сферическая симметрия сечения рассеяния приводит к независимости сечения, а следовательно, и рассчитанного коэффициента ионно-ионной эмиссии от энергии, в то время как экспериментальные данные указывают на уменьшение величины коэффициента с увеличением энергии.

Такое поведение коэффициента ионно-ионной эмиссии свидетельствует о том, что либо сечение зависит от энергии, т. е. не является сферически симметричным, либо неприменима модель движения иона в твердом теле, как в газе. Для энергий, по порядку величины сравнимых с энергией связи атома в твердом теле, модель газа безусловно неприменима, а для энергий в сотни и тысячи электронвольт, очевидно, должна сказываться зависимость сечения рассеяния от энергии. Полученное в эксперименте увеличение коэффициента ионно-ионной эмиссии с уменьшением энергии можно, вообще говоря, представить как увеличение эффективной массы атома твердого тела за счет его связи с окружающими атомами, либо благодаря тройным столкновениям. Очевидно, это ведет к росту μ и для сферически симметричного рассеяния, как явствует из пунктирной кривой рис. 1, к росту коэффициента вторичной ионно-ионной эмиссии. Таким образом, экспериментальные данные по ионно-ионной эмиссии не позволяют сделать окончательного заключения о симметрии или зависимости от энергии сечения взаимодействия атомов, которое для энергий порядка сотен электронвольт, согласно [7], считается сферически симметричным. Для решения этого вопроса надо привлечь эксперимент по однократному рассеянию ионов указанных энергий на атомах. Однако есть основание взять под сомнение сферическую симметрию и независимость сечения рассеяния атомов для энергий столкновения в сотни электронвольт.

Цитированная литература

1. Roos O., Z. Phys., 147, 184 (1957).
2. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 714 (1954).
3. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. В., Хаджимухамедов Х. Х., Изв. АН УзССР. Серия физ.-мат. наук, вып. 5, 15 (1958).
4. Арифов У. А., Хаджимухамедов Х. Х., Изв. АН УзССР. Серия физ.-мат. наук, вып. 2, 47 (1959).
5. Brunnee C., Z. Phys., 147, 161 (1957).
6. Weymouth J. W., Phys. Rev., 84, 766 (1951).
7. Фирсов О. Б., Ж. эксперим. и теор. физ., 34, 448 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. М. ГУСЕВ, М. И. ГУСЕВА, В. П. ВЛАСЕНКО и Н. П. ЕЛИСТРАТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЫСТРЫХ ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ С МЕТАЛЛАМИ

Исследование взаимодействия быстрых дейтонов с металлической поверхностью имеет в настоящее время особо актуальное значение в связи с проблемой получения горячей дейтериевой плазмы в разрядных камерах специальных установок. Распыление стенок камеры под действием бомбардировки быстрыми дейтонами приводит к загрязнению дейтериевой плазмы примесями более тяжелых атомов, вследствие чего значительно возрастают потери энергии на излучение. Внедрение быстрых атомов дейтерия в стенки камеры и их обратная десорбция могут оказывать существенное влияние на процесс накопления быстрых ионов в горячей плазме [1].

В связи с этим нами были проведены измерения коэффициента распыления меди ионами дейтерия с энергиями 10÷30 keV, а также измерения количества дейтерия, внедряющегося в медь, нержавеющую сталь и некоторые другие металлы при бомбардировке их дейтонами с энергией 25 keV.

Экспериментально исследовалась десорбция поглощенного металлом дейтерия при нагревании облучаемого образца.

1. Распыление

Все измерения были выполнены в камере малого электромагнитного сепаратора с углом фокусировки в 180°. Для получения пучка дейтонов использовался ионный источник, в котором поддерживался осциллирующий дуговой разряд в сильном однородном магнитном поле, подобный описанному в работе [2]. В магнитном поле сепаратора пучок атомарных ионов дейтерия фокусировался на мишень из исследуемого металла, расположенную перпендикулярно к ионному пучку на расстоянии 20 см от источника. Расположение ионного источника и мишени схематически показано на рис 1.

Длительность экспериментов по определению коэффициента распыления составляла 4—6 час. Число распыленных атомов определялось по уменьшению веса облучаемой мишени. Точность взвешивания на микровесах составляла $2 \cdot 10^{-5}$ г. Число пришедших на мишень ионов регистрировалось интегратором тока. Влияние вторичной электронной эмиссии на измеряемый ток исключалось благодаря наличию в районе мишени сильного однородного магнитного поля. Попадание на мишень электронов, компенсирующих объемный заряд пучка, и уход от мишени медленных вторичных ионов предотвращались путем наложения на мишень отрицательного потенциала порядка 500 V. В процессе опытов в камере поддерживался рабочий вакуум $(2 \div 3) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Для вымораживания паров масла диффузионного насоса между насосом и камерой была помещена ловушка с фреоновым охлаждением. В процессе облучения мишень нагревалась до 300÷400°. Нагревание мишени осуществлялось за счет выделяющейся на ней энергии бомбардирующих ионов. Перед

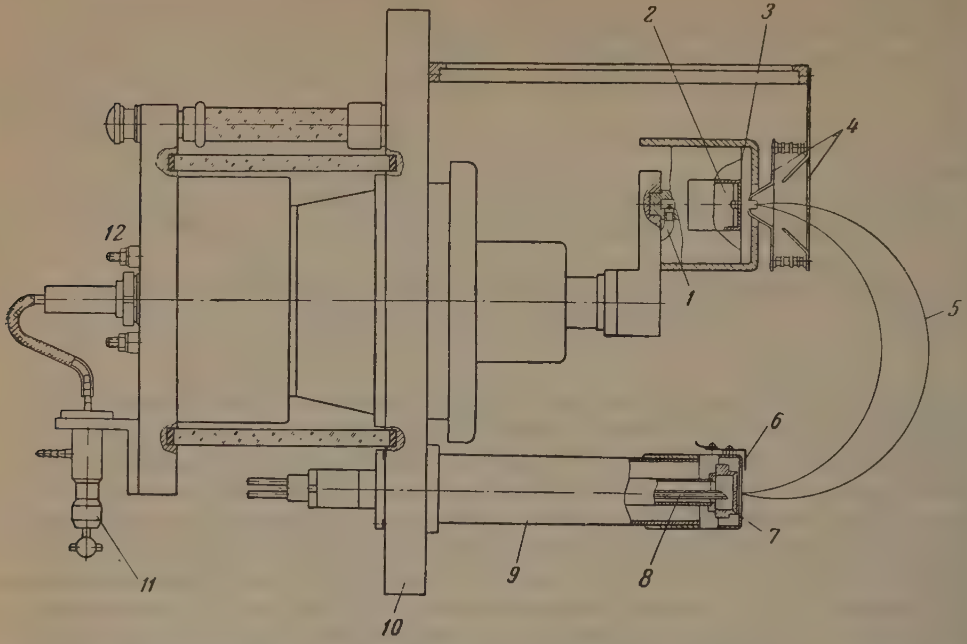


Рис. 1. Схематическое расположение ионного источника и мишени: *1* — подвод газа; *2* — газоразрядная камера; *3* — разряд; *4* — ускоряющие электроды; *5* — пучок дейтонов; *6* — репер; *7* — мишень; *8* — подвод воды для охлаждения мишени; *9* — экран; *10* — фланец источника; *11* — игольчатый натекатель; *12* — высоковольтный ввод источника

началом эксперимента поверхность мишени очищали механически и промывали спиртом. Специальные контрольные опыты показали, что коэффициент распыления не зависит от времени облучения и от плотности тока бомбардирующих ионов. Эти данные говорят о том, что поверхность мишени в процессе измерений была достаточно чистой.

Результаты измерений коэффициента распыления меди ионами дейтерия с энергиями 10÷30 keV при плотности ионного тока на мишень 1 mA см$^{-2}$ приведены на рис. 2. С увеличением энергии дейтонов 10 ÷ ÷ 30 keV коэффициент распыления меди уменьшается от 0,06 до 0,026 атомов на ион.

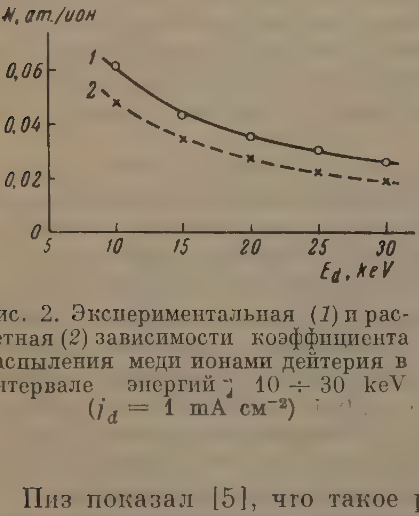


Рис. 2. Экспериментальная (*1*) и расчетная (*2*) зависимости коэффициента распыления меди ионами дейтерия в интервале энергий 10 ÷ 30 keV ($j_d = 1$ mA см$^{-2}$)

Следует отметить, что, по данным наших измерений, коэффициенты распыления меди ионами Ar, Kr, Xe и Cu возрастают при увеличении энергии ионов в этом же интервале энергий [3].

Подобный характер зависимости коэффициента распыления от энергии дейтонов можно объяснить, если рассматривать первичные соударения дейтонов с атомами мишени как кулоновские взаимодействия ионных зарядов с неэкранированными ядрами мишени [4].

Низ показал [5], что такое рассмотрение справедливо при бомбардировке дейтонами с энергиями, бо́льшими 10 keV, материалов с атомными номерами < 30. Так как эффективное сечение кулоновского взаимодействия, а следовательно, и число первичных соударений уменьшаются с увеличением энергии, то при увеличении энергии коэффициент распыления должен соответственно уменьшаться.

На рис. 2 пунктиром нанесена кривая зависимости коэффициента распыления меди от энергии дейтонов, рассчитанная по формуле Р. Пиза. Как видно из графика, ход экспериментальной кривой совпадает с ходом теоретической, но все экспериментальные точки лежат несколько выше расчетных. При этом имеет место достаточно хорошее совпадение экспериментальных значений с теоретическими. Занижение теоретической кривой относительно экспериментальной может быть связано с тем, что в своих расчетах Пиз предполагал, что при распылении испускается половина атомов, смещенных в первых трех атомных слоях. По-видимому в действительности за пределы поверхности мишени выходит несколько большее количество смещенных атомов.

2. Внедрение

При облучении металла пучком ионов дейтерия с энергией в несколько десятков килоэлектронвольт дейтоны проникают в поверхностный слой металла на глубину $\sim 10^{-5}$ см и застревают в металлической решетке. Для исследования процессов внедрения дейтонов в различные металлы и обратной десорбции вбитых атомов при нагревании облучаемого образца нами была применена методика, основанная на измерении нейтронного выхода из реакции $D(dn)$ He^3, которая имеет место между вбитыми атомами дейтерия и бомбардирующими дейтонами. Вбитые атомы дейтерия представляют собой ядра мишени для последующих дейтонов, бомбардирующих металл.

Благодаря большому эффективному сечению d, d-реакции и использованию интенсивных пучков дейтонов в процессе экспериментов имел место хорошо детектируемый выход нейтронов при энергии дейтонов 25 keV. Для обнаружения нейтронов применялся борный счетчик, который устанавливался на расстоянии 300 мм от облучаемой мишени. Счетчик и схема, регистрирующая импульсы, были прокалиброваны при помощи Ra + Be-источника известной активности, который закреплялся на место мишени. Благодаря этому оказывалось возможным производить абсолютную оценку интенсивности нейтронного излучения, возникающего при бомбардировке мишени дейтонами.

В опытах по внедрению в качестве исследуемых образцов применялись круглые металлические диски диаметром 30 мм и толщиной 1÷1,5 мм. Конструкция установки предусматривала возможность водяного охлаждения мишеней.

Известно, что при бомбаридировке металлической мишени быстрыми ионами благородных газов в мишень может быть вбито ограниченное количество атомов газа, т. е. имеет место насыщение поверхностного слоя металла атомами данного газа [6,7].

Измеряя зависимость выхода нейтронов от времени облучения мишени пучком дейтонов, можно установить, имеет ли место насыщение поверхностного слоя металла атомами дейтерия, какое время необходимо для достижения насыщения, и как зависят время насыщения и предельная концентрация вбитых атомов от интенсивности и энергии пучка дейтонов.

На рис. 3 представлены кривые зависимости выхода нейтронов от времени облучения мишеней из меди, нержавеющей стали и палладия пучком дейтонов с энергией 25 keV при интенсивности пучка 1,4 $mAcm^{-2}$. Из хода кривых следует, что в медь, нержавеющую сталь и палладий может быть вбито ограниченное количество дейтерия. Насыщающее количество дейтерия для меди и нержавеющей стали является практически одним и тем же, для палладия оно в 1,3 раза меньше. Быстрее всего насыщается медная мишень ($t_s \sim 40$ мин), наиболее медленно процесс насыщения протекает для нержавеющей стали ($t_s \sim 80$ мин.). В процессе экспериментов было установлено, что перерывы в облучении не влияют на ход насыщения мишеней. При проведении опытов были случаи, когда облучение мишеней прерывалось на несколько часов. После возобновления облучения восстанавливалось прежнее значение выхода нейтронов, назависимо от того, находилась ли мишень в вакууме или на воздухе.

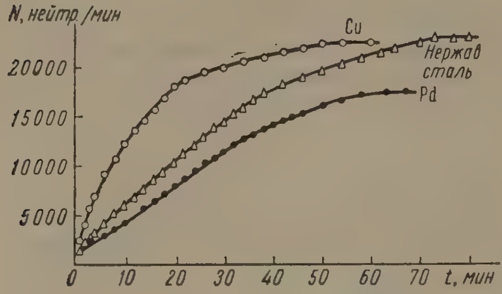


Рис. 3. Зависимость выхода нейтронов от времени облучения мишеней из меди, нержавеющей стали и палладия пучком ионов дейтерия ($E_d = 25$ keV; $j_d = 1{,}4$ mA см$^{-2}$)

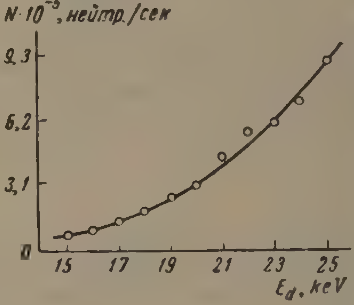


Рис. 4. Зависимость выхода нейтронов из алюминиевой мишени от энергии бомбардирующих ионов дейтерия в интервале 15 ÷ 25 keV ($j_d = 1{,}4$ mA см$^{-2}$)

Характерно, что наименьшая предельная концентрация вбитых атомов дейтерия имеет место для палладия, в котором скорость диффузии водорода значительно выше, чем в меди и нержавеющей стали.

Опыты показали, что при увеличении тока на мишень предельная концентрация дейтерия несколько уменьшается. Так, например, при увеличении тока в четыре раза выход нейтронов из нержавеющей стали в области насыщения увеличивается только в 2,5 раза. Следовательно, предельная концентрация дейтерия в мишени из нержавеющей стали уменьшается в полтора раза. Такой же эффект имеет место и для медной мишени. Уменьшение предельной концентрации вбитых атомов с ростом интенсивности пучка дейтонов можно объяснить увеличением скорости диффузии дейтерия в металле вследствие повышения эффективной температуры в слое, в котором тормозятся дейтоны [8].

На рис. 4 дана кривая зависимости выхода нейтронов из алюминиевой мишени от энергии бомбардирующих ионов дейтерия в интервале 15÷÷25 keV. Из хода этой кривой следует, что с ростом энергии дейтонов интенсивность возникающего нейтронного излучения возрастает быстрее, чем это соответствует увеличению эффективного сечения *d*,*d*-реакции. Отсюда может быть сделан вывод о том, что предельная концентрация вбитых атомов дейтерия увеличивается с ростом энергии дейтонов. Оценка показывает, что предельная концентрация дейтерия приблизительно пропорциональна энергии бомбардирующих дейтонов. Такой результат может быть объяснен, если принять во внимание, что величина пробега дейтонов с энергией в несколько десятков килоэлектронвольт в алюминии, а вместе с тем и толщина слоя, в который внедряются атомы дейтерия, приблизительно пропорциональны энергии дейтонов [9].

В процессе бомбардировки меди, нержавеющей стали и палладия пучком дейтонов с энергией 25 keV и интенсивностью 1,4 mA см$^{-2}$ полный выход нейтронов из 1 см^2 стенки составляет $1{,}2 \cdot 10^6$ нейтрон/сек для меди и нержавеющей стали и $9 \cdot 10^5$ нейтрон/сек для палладия. В расчете на один падающий дейтон полный выход нейтронов для меди и нержавеющей стали равен $1{,}4 \cdot 10^{-10}$ нейтрона, для палладия — $1 \cdot 10^{-10}$ нейтронов, что составляет, соответственно, 1/3 и 1/5 от интенсивности нейтронного излучения, возникающего в d,d-реакции на мишени из тяжелого льда [10].

Путем сравнения абсолютного выхода нейтронов из исследуемых мишеней и мишени из тяжелого льда можно оценить количество внедрившегося в металлы дейтерия, если предположить, что вбитые атомы равномерно распределены в слое, в котором тормозятся дейтоны. Такая оценка показывает, что количество атомов дейтерия, которое может быть вбито в 1 см^2 мишеней из меди и нержавеющей стали при бомбардировке их пучком дейтонов с указанными выше энергией и интенсивностью, составляет $\sim 2\cdot 10^{18}$ частиц. Отсюда следует, что количество дейтонов, которое внедряется в мишени из нержавеющей стали и меди за время, необходимое для насыщения, составляет $5\div10\%$ от числа частиц, приходящих за это время на мишень. Характерно, что отношение количества внедренных атомов дейтерия к числу дейтонов, пришедших на мишень, уменьшается со временем: за первую минуту облучения медная мишень поглощает около 50% бомбардирующих частиц. Можно предполагать, что за первые секунды облучения в мишень внедряется еще большая часть приходящих ионов.

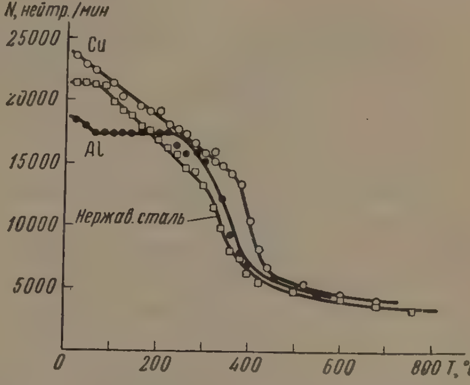


Рис. 5. Зависимость выхода нейтронов от температуры мишеней из меди, нержавеющей стали и алюминия, облучаемых пучком дейтонов ($E_d = 25$ keV, $j_d = 1{,}4$ mA см$^{-2}$)

При нагревании мишени предельная концентрация атомов дейтерия в ней уменьшается вследствие увеличения скорости диффузии дейтерия в металле. Скорость процесса десорбции вбитых атомов при нагревании мишени определялась путем измерения температурной зависимости выхода нейтронов из исследуемых мишеней, насыщенных при $j_d = 14$ mA см$^{-2}$ и $E_d = 25$ keV (рис. 5). Количество дейтерия, содержащееся в мишенях, при температуре $350\div400°$ уменьшается примерно в два раза. При 500° выход нейтронов из всех мишеней является практически одним и тем же и составляет $\sim 20\%$ от первоначального значения.

В заключение авторы выражают благодарность И. Ф. Кварцхава и Н. Д. Моргулису за полезное обсуждение отдельных вопросов, связанных с этой работой, а также сотрудникам группы электромагнитного разделения изотопов, принимавшим участие в подготовке приборов и в проведении экспериментов.

Цитированная литература

1. Курчатов И. В., Атомная энергия, 5, 105 (1958).
2. Морозов П. М., Иоффе М. С. и др., Атомная энергия, 2, 272 (1957).
3. Гусева М. И., Ж. физ. твердого тела, 1, 1540 (1959).
4. Крастон Д. и др., Доклад на Второй международной конференции ООН по применению атомной энергии в мирных целях.— 1958.
5. Kinchin G., Pease R., Reports on Progress in Physics, 18, 1 (1955).
6. Кучай С. А., Родин А. М., Атомная энергия, 2, 202 (1958).
7. Thulin S., Arkiv phys., 9, 107 (1954).
8. Fiebiger K., Z. angew. Phys., 9, 213 (1957).
9. Joung J. R., J. Appl. Phys., 27, 1 (1956).
10. Давиденко В. А. и др., Ядерные реакции на легких ядрах.— Атомиздат, М., 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. И. КРОХИНА и Г. В. СПИВАК

К ВОПРОСУ ОБ АНИЗОТРОПИИ КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Введение

В настоящее время надежно установлено, что разрушение ионной бомбардировкой поверхностей металлов [1, 2], диэлектриков [3] и полупроводников [4] происходит не хаотически, а находится в полном соответствии с кристаллической структурой образца. Благодаря этому оказались, в частности, возможными разработка методики и создание технических установок [5] для выявления структуры твердых тел (зернистая структура, строение зерен, выявление дислокаций, температурных эффектов, очистка от загрязняющих пленок и т. д.). Основной особенностью этой методики травящего разрушения является то, что структурное исследование возможно в таких условиях, когда химическое или термическое травление использовать не удается. Следовательно, разрушение ионной бомбардировкой поверхости кристаллического образца анизотропно. Наши наблюдения над воздействием ионной бомбардировки на стекла показали, что и в этом случае удается выявить некоторые особенности структуры, например кремнеземистый скелет стекла [3].

Можно также ожидать, что анизотропия строения скажется в том, что количество атомов, вылетающих под ударами ионов с данного места кристалла, будет различно по разным направлениям. В самом деле, исследуя вылет атомов из плоскости {1000} монокристалла серебра за счет фиксации осадка на близко расположенной поверхности стекла, Венер установил [6], что при бомбардировке медленными ионами вырывание атомов связано с направлением наиболее плотной упаковки в кристалле.

Юрасова [1, 7] наблюдала аналогичное явление при катодном распылении монокристалла меди ионами при значительно больших энергиях — до 6 keV. Этот результат обычно интерпретируется с точки зрения импульсной теории катодного распыления.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные, показывающие, что существует еще третий вид анизотропии катодного распыления, вызванный неоднородностью структуры самого ионного пучка, бомбардирующего объект. Это ведет к анизотропии плотности осаждаемого на экране осадка и к появлению специфических фигур «травления» на самом разрушаемом образце.

Описание проведенных экспериментов и их интерпретация

В предшествующих сообщениях [3] анизотропия распыления диэлектрических монокристаллов, действительно выявляющая их кристаллическую структуру, была показана благодаря фигурам травления на различных кристаллографических срезах одного и того же монокристалла. Эти эксперименты проводились в разряде при давлении $\sim 0{,}1$ мм рт. ст Катодом разряда и одновременно образцом служил электрод, содержащий металл и диэлектрик, в других случаях катодом был диэлектрик, который подогревался для увеличения его проводимости до необходимой величины. Анодом служил танталовый или алюминиевый диск.

В такой двухэлектродной трубке неудобно улавливать осадок распыляемого вещества. Кроме того, присутствие металлической сетки, лежащей на диэлектрике, загрязняло бы осадок распыляемым металлом.

В разрядной трубке необходимо получить при давлении 10^{-3} мм рт. ст. достаточную плотность тока ($10 \div 15$ mA см$^{-2}$) и иметь возможность, не меняя давления в трубке, варьировать плотность тока на мишень. Низкие давления, порядка 10^{-3} мм рт. ст., необходимо поддерживать для того, чтобы толщина ионного слоя была мала по сравнению с длиной свободного пробега иона. При этом исключаются соударения в слое и ион падает нормально к поверхности мишени. Средний свободный пробег распыленных атомов должен быть больше расстояния от распыляемой поверхности до экрана, чтобы происходило правильное осаждение осадка. Такие условия Венер осуществлял, погружая мишень в ртутную плазму низкого давления и высокой плотности тока.

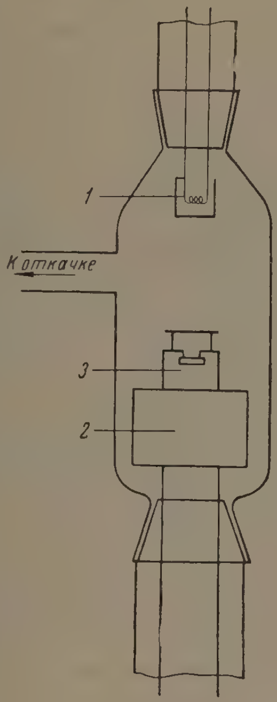


Рис. 1

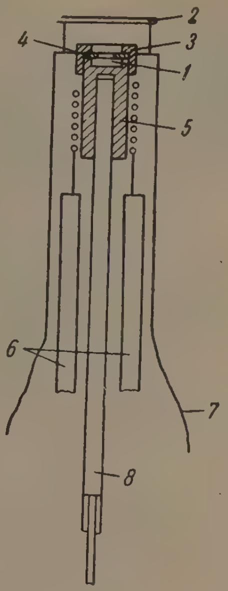


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальная трубка: *1* — катод; *2* — анод; *3* — держатель мишени

Рис. 2. Держатель мишени: *1* — мишень-диэлектрик; *2* — коллектор; *3* — фарфоровый изолятор; *4* — слюдяная диафрагма; *5* — графитовый держатель образца; *6* — вводы накала печи; *7* — кварцевый изолятор; *8* — термопара

Разрядная трубка была трехэлектродной, содержала независимый, накаливаемый внешним током вольфрамовый катод (рис. 1, 2). Разряд происходил в ксеноне, неоне и остатках воздуха при давлениях порядка 10^{-3} мм рт. ст. Бомбардируемая мишень являлась как бы большим отрицательным зондом. Распылялись образцы из NaCl, KCl и KBr (диаметром 5 мм и высотой 2—4 мм). Кристаллы помещались в устройство для их подогрева (рис. 2), что имело целью обеспечить необходимую проводимость. В работе использовались как отожженные, так и неотожженные образцы. Распылению подвергалась полированная и шлифованная поверхность образца и сколы.

Экспериментальная трубка, содержащая шлифы, специально не обезгаживалась. Однако образец и его держатели нагревались до 300° в течение $1 \div 2$ час при непрерывной откачке трубки. Катод — анод и внутренние стенки трубки подвергались обезгаживанию в процессе предварительного разряда. Затем в трубку вводили инертный газ, и зонд-образец распылялся. Ток на образец варьировался в пределах от 1 до 10 mA при потенциале образца 500÷10000 V относительно катода трубки. Разряд протекал при постоянном напряжении, и величину тока в плазме (0,1÷÷1,5 A) можно было варьировать за счет эмиссии вольфрамового катода.

Частицы распыляемого вещества улавливались на стеклянный экран, расположенный на расстоянии 5÷7 мм параллельно плоскости мишени. При катодном распылении NaCl, KCl и KBr с плоскости {100} на стеклянном экране вблизи мишени нами наблюдались осадки в виде дискретных пятен. Осадок состоял из четырех пятен, расположенных по углам квадрата. В некоторых случаях появлялось центральное пятно и крестовина между пятнами, проходящая через центр квадрата. Такая картина осадка могла отображать симметрию четвертого порядка распыляемой плоскости {100}. Однако при распылении плоскости {111} NaCl мы получили осадки в виде дискретных пятен того же вида, что и для плоскости {100}, которые не соответствовали симметрии плоскости {111} (рис. 3).

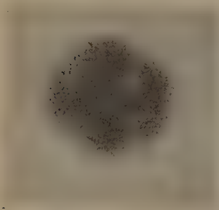


Рис. 3. Распределение осадка при катодном распылении NaCl {111} при $V = 1000$ V, $j = 7$ mA, $t = 3$ мин и $p = 7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., $T = 320°$; 1,5 ×

Процесс образования пятен осадка протекал во времени следующим образом. В течение первых 3—4 мин на стекле-коллекторе появились четыре пятна, расположенных по углам квадрата на расстоянии 4 мм. После этого на самой распыляемой поверхности обнаруживались места наиболее интенсивного распыления, расположенные по углам квадрата ∼ 2 мм (диафрагма диаметром 2 мм на распыляемом образце). Затем появлялось центральное пятно и образовалась слабая крестовина между первыми четырьмя пятнами. Аналогичная картина наиболее интенсивных участков распыления наблюдалась на самой распыляемой поверхности образца. Затем ионный ток локализовался в центре образца, вытравливая на нем глубокую воронку. Распыляемое же вещество осаждается на коллекторе в виде колец различной плотности (рис. 4).

Описанные эксперименты показывают, что в некоторых случаях формирование осадка с распыленного диэлектрика в виде отдельных дискретных пятен, не находящихся в соответствии с симметрией кристаллического образца, может вызываться неоднородностью потока ионов, попадающих на образец, а не структурой объекта.

Если процесс распыления достаточно длителен, то образование на образце лунки ведет к дальнейшей концентрации потока ионов вдоль ее оси симметрии. Ранее было показано [8], что углубления за счет электронно-оптического эффекта, распыляются сильнее гладких мест на образце. Таким образом, мы видим, что образец или диафрагма на нем может влиять на распределение плотности тока. С другой стороны, при низких давлениях возможно формирование отдельных симметрично расположенных пятен анодного свечения [9], являющихся основными источниками ионов в плазме, что в конечном итоге и ведет к неравномерной плотности бомбардирующего мишень потока. Область анодного падения может создаваться и не на аноде трубки, а на самом диэлектрическом коллекторе.

Дело в том, что коллектор помещается на небольшом расстоянии от мишени (5÷7 мм) и бомбардируется летящими с нее быстрыми электронами. При энергии электронов порядка от нескольких сотен до нескольких тысяч электронвольт за счет вторичной электронной эмиссии может возникать положительный заряд коллектора. Если этот заряд неоднороден [9], то неоднородна и эмиссия ионов из анодного сечения коллектора,

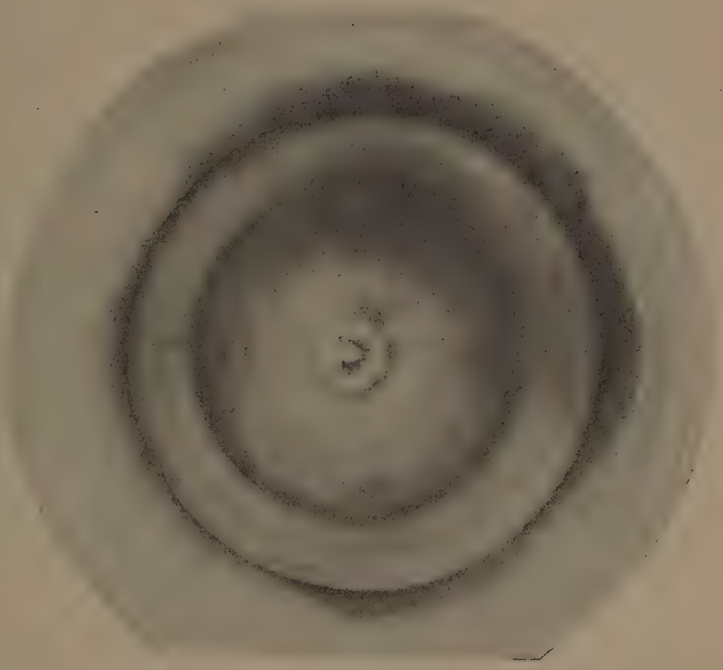


Рис. 4. Распределение осадка при катодном распылении KBr $\{100\}_{\perp}$ при $V = 1200$ V, $j = 15$ mA, $t = 8$ мин и $p = 8 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., $T = 400°$, ув. 4,5×

что и вызывает неравномерное, но симметричное разрушение мишени, не зависящее от ее кристаллической структуры.

Следует подчеркнуть, что во всех известных нам экспериментах по катодному распылению на однородность самого потока ионов до сих пор внимание не обращалось.

Поэтому во всех тех случаях, когда анизотропия осадка связывается с кристаллографическим строением мишени (металл, полупроводник, диэлектрик), следует убедиться, что в процессе распыления не действуют посторонние факторы.

Физический факультет Московского
гос. университета им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Юрасова В. Е., Спивак Г. В., Кушнир Ф. Ф., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 744 (1959).
2. Спивак Г. В., Юрасова В. Е., Кленова А. И., Власова Т. А., Физ. металлов и металловедение, **7**, 893 (1959).
3. Спивак Г. В., Крохина А. И., Лазарева Л. В., Докл. АН СССР, **104**, 579 (1955); Спивак Г. В., Крохина А. И., Яворская Т. К., Дурасова Ю. А., Докл. АН СССР, **114**, 1001 (1957); Крохина А. И., Спивак Г. В., Изв АН СССР. Сер. физ., **23**, 641 (1959).
4. Сиротенко И. Г., Спивак Г. В., см. настоящий номер журнала, стр. 679.
5. Спивак Г. В., Юрасова В. Е., Кушнир Ф. Ф., Прилежаева И. Н., ПТЭ, № 2, 106 (1957); Попенова И. И., Фример А. И., Заводск. лаборатория, **21**, 423 (1955).
6. Wehner G., Phys. Rev., **102**, 3690 (1956).
7. Юрасова В. Е., Ж. техн. физ., **28**, 1966 (1958).
8. Спивак Г. В., Юрасова В. Е., Прилежаева И. Н., Правдина Е. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1184 (1956) (рис. 10).
9. Неретина Н. А., Клярфельд Б. Н., Радиотехника и электроника, **4**, 1301 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

П. ГЁРЛИХ и Х. ХОРА

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА НА ЭМИССИЮ СЛОЖНЫХ ФОТОКАТОДОВ

Введение

Представляло значительный интерес продолжить исследования [1], касающиеся влияния поляризации света на внешний фотоэффект полупроводниковых фотокатодов. Это влияние у полупроводниковых фотокатодов выражено гораздо слабее, чем в случае металлических катодов или у катодов с адсорбированными мономолекулярными слоями. Поверхностные неровности полупроводниковых фотокатодов требуют осторожности при физической интерпретации результатов. Необходимо считаться и с фактом влияния поляризации. Отметим, что влияние поляризации на внешний фотоэффект можно считать характерным свойством поверхностного фотоэффекта и адсорбированных «мономолекулярных слоев».

Нами исследовались прозрачные сложные полупроводниковые фотокатоды типа Cs_3Sb [2] и Cs_2O [3], применяющиеся в фотоэлементах и фотоумножителелях. Имеются теоретические указания на то, что при помощи поляризационных измерений можно получить некоторые данные о механизме фотоэмиссии из полупроводников. Это тем более интересно, что для Cs_3Sb еще не получены определенные сведения об энергетических уровнях в схеме полос [4], и возникают трудности интерпретации по общей квантовомеханической теории фотоэмиссии.

Уже при первых измерениях получились неожиданные результаты. В случае, когда для фотокатода существует зависимость тока эмиссии от направления поляризации падающего под углом поляризованного света, фотоэмиссия оказывается более значительной, если электрический вектор направлен параллельно плоскости падения [3]. Большая эмиссия в направлении, параллельном электрическому вектору, наблюдается и при фотоэмиссии в рентгеновской области [5]. Наоборот, в прозрачных катодах типа Cs_3Sb наблюдается всегда более высокая фотоэмиссия, если вектор **E** света ориентирован перпендикулярно плоскости падения, т. е. параллельно поверхности. Поляризационные измерения для тонких катодов типа Cs_2O проводились и раньше [6]. В связи с невоспроизводимостью результатов для эмиттеров типа Cs_2O мы провели и сопоставили аналогичные измерения с Cs_3Sb.

Экспериментальные данные

В измерительном устройстве использовался тонкий монохроматический пучок линейно поляризованного света, который падал под различными углами наклона на прозрачный фотокатод типа Cs_3Sb вторично-электронного умножителя. Применялись фотоумножители, выпускаемые промышленностью [7]. В некоторых случаях (при исследовании квантового выхода и чувствительности) снимались данные по отражению и поглощению света фотокатодом. Свет лампочки накаливания разлагался по спектру зеркальным монохроматором, отображался тонким пучком, линейно поляризовался фильтром и действовал на фотокатод умножителя, после чего регистрировался гальванометром.

Для линейной поляризации света в видимой и инфракрасной области спектра применялись поляризационные фольги. Направление колебаний света, пропускаемого фильтром, определяли по закону Брюстера. Выходящий из зеркального монохроматора свет имел эллиптическую поляризацию, зависящую от апертуры входящего в монохроматор пучка, от ширины щели и длины световой волны. Вследствие этого для различных случаев поляризации требовалось приведение результатов измерения к одинаковым интенсивностям падающего света. Для этого измерялось отношение квантовых выходов для случаев, когда электрический вектор падающего света перпендикулярен и, соответственно, параллелен плоскости падения; будем называть это отношение отношением поляризационного выхода или просто выходом *K* (в отличие от обратного ему отношения, принятого при изучении фотоэффекта). Сначала измеряли выход для угла падения 45° в определенной точке прозрачного фотокатода специально изготовленного умножителя типа М-12 FS60. В точке *A* умножителя (рис. 1) находилось прозрачное пятно, вследствие чего, кроме отраженного в точке *B* света, можно было измерять пропущенный свет. На рис. 2 приведена спектральная зависимость выхода *K* по отношению к падающему (*1*), поступающему в фотоумножитель (*2*) и поглощенному (*3*) свету.

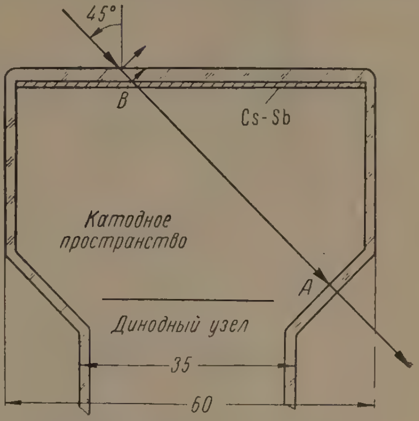


Рис. 1. Катодное пространство фотоумножителя типа М-12 FS60 (№ 260)

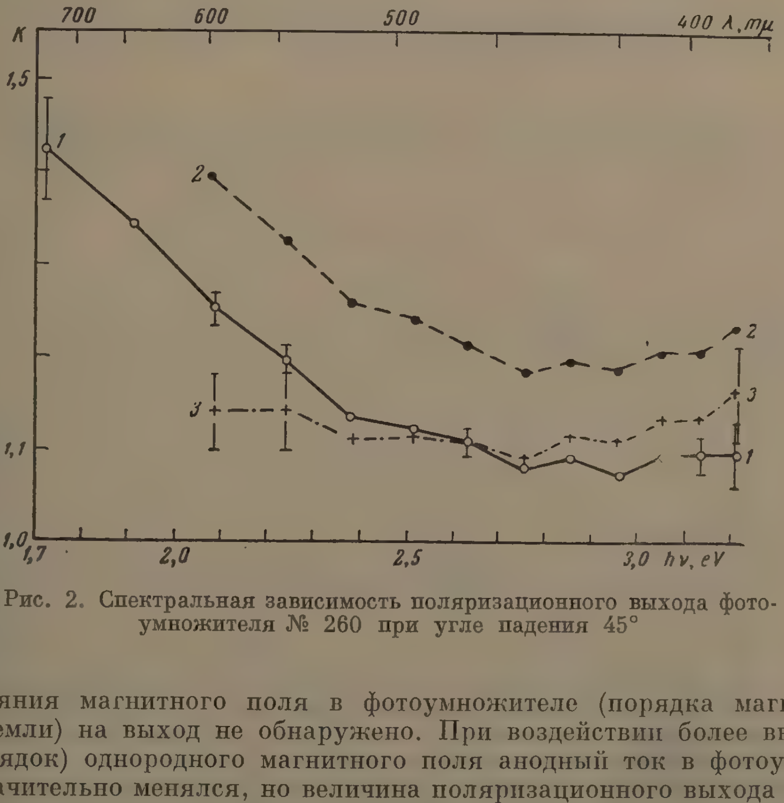


Рис. 2. Спектральная зависимость поляризационного выхода фотоумножителя № 260 при угле падения 45°

Влияния магнитного поля в фотоумножителе (порядка магнитного поля Земли) на выход не обнаружено. При воздействии более высокого (на порядок) однородного магнитного поля анодный ток в фотоумножителе значительно менялся, но величина поляризационного выхода и здесь оставалась в пределах ошибок измерения неизменной (для всех исследованных длин волн). Измерения в разных точках катода с различной

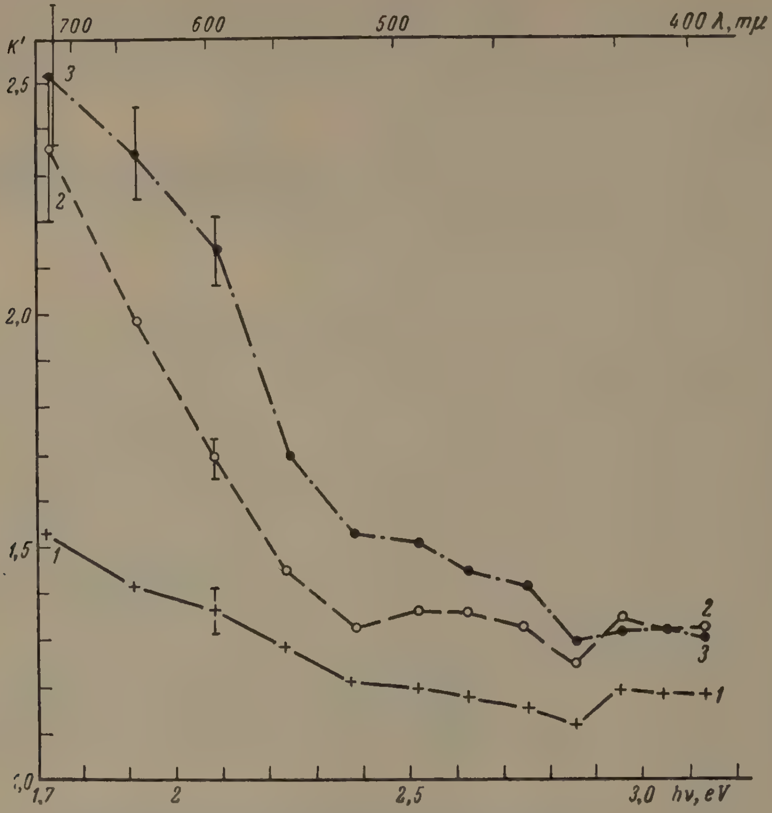


Рис. 3. Спектральная зависимость K' при различных углах падения для фотоумножителя типа М-12 FS35 (№ 284)

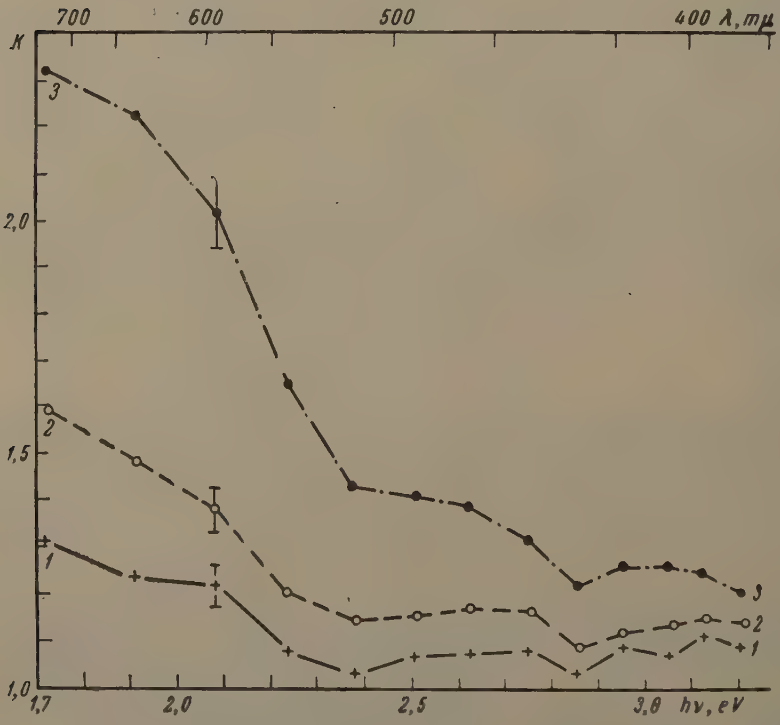


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для K

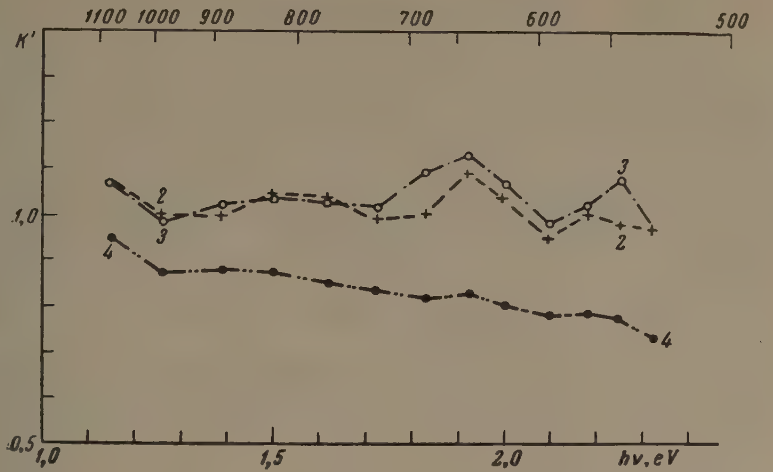


Рис. 5. Спектральная зависимость *K'* при различных углах падения для фотоумножителя типа М-12 FS35 (№ 445)

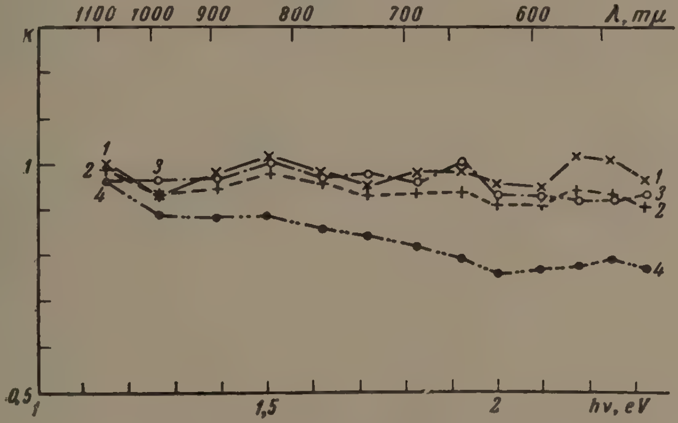


Рис. 6. То же, что на рис. 5, для *K*

чувствительностью показали, что разброс значений *K* для волн различной длины и различных углов падения лежит в пределах ошибок измерения.

Рис. 3 иллюстрирует зависимость *K'* (т. е. *K*, отнесенного к поступающему в ФЭУ свету) для катода типа Cs_3Sb при различных энергиях фотонов и углах падения 45° (*1*), 60° (*2*) и 75° (*3*). Замеренные в тех же точках катода значения *K* приведены на рис. 4. Для всех других катодов типа Cs_3Sb получались аналогичные результаты; увеличение выхода с увеличением угла падения и монотонное уменьшение значений *K* и *K'* (от значений, бо́льших единицы) с увеличением фотоэнергии. Отклонения от этого общего хода кривой, показанные на рис. 3 и 4, в настоящее время не поддаются толкованию. Эти явления при толщине слоя в $3 \cdot 10^{-6}$ см и значительном поглощении нельзя объяснить эффектами интерференции.

Спектральная зависимость выхода катодов типа Cs_2O носит другой характер. На рис. 5 и 6 приведены значения *K* и *K'* для углов падения 30° (*1*), 45° (*2*), 60° (*3*) и 75° (*4*). Длинноволновый максимум этого катода находится в области 827 mμ. Для явно различных прозрачных катодов типа Cs_2O, длинноволновый максимум которых колебался между 727 и 937 mμ, получены аналогичные значения выхода: в отличие от катодов типа Cs_3Sb они колебались лишь в указанном диапазоне около единицы с тенденцией снижения при увеличении угла падения.

Обсуждение результатов

Уже отмечалось, что при перпендикулярном к плоскости падения световом векторе выход выше, чем в других случаях поляризации. Сначала нужно было выяснить, не обусловлена ли эта аномальность особыми оптическими свойствами прозрачного катода. Фотоэлектрические свойства прозрачного катода можно оценить, исходя из известных отражательных и поглощательных свойств у фотоумножителя. Наблюдаемые величины K', с учетом экспериментальной ошибки (см. рис. 3), показывают, что фотоэлектрический процесс при колебаниях вектора **E** перпендикулярно к плоскости падения действительно зависит от поляризации. Окончательной интерпретации пока не получено.

Результаты измерений Томаса [8] и Майера и Томаса [9] противоречат прежней теории поверхностного фотоэффекта [10]. В то же время законченной квантовомеханической теории объемного фотоэффекта пока еще нет. Поэтому полученные нами результаты весьма интересны. Они существенны для объяснения фотоэлектрических процессов возбуждения в полупроводниковых катодах. Можно, пожалуй, сделать вывод, что должно существовать предпочтительное направление фотоэлектрических процессов возбуждения, а именно, перпендикулярно к электрическому световому вектору. В противоположность этому известно, что для фотоэмиссии в рентгеновской области, теоретически описываемой одноэлектронной моделью [5], существует предпочтительное направление эмиссии параллельно электрическому вектору. Трудно предположить, что такое различие объясняется различием применявшихся при расчетах собственных функций электрона. Возможно, что электроны в Cs_3Sb должны иметь особое основное состояние, отличное от такового у атома водорода.

Покажем на примере, как сказывается симметрия решетки на основном состоянии электрона. В монокристаллах CdS для более точного измерения, зависящего от экситонных процессов, была использована зависимость поглощения от направления поляризации света [11]. Остается открытым вопрос о том, достаточен ли учет такого влияния решетки для того, чтобы предпочтительное направление эмиссии оказалось противоположным предпочтительному направлению при рентгеновском фотоэффекте. По-видимому, следует считать, что процесс возбуждения электрона нельзя описать простым взаимодействием фотона с электроном. Это, возможно, указывает на то, что в фотоэмиссии участвует «третий ударный партнер».

Была построена гипотетическая модель эмиссионного механизма для частичного объяснения возрастания выхода с увеличением угла падения и длины волны в катодах типа Cs_3Sb. Для процесса возбуждения имеет место, во-первых, распределение по закону $\cos^2 \varphi$ (φ — угол между вектором света **E** и направлением выхода электрона), во-вторых, взаимодействие возбужденных электронов с решеткой (как в модели Хинтерегерра [12]) пренебрежимо мало, в-третьих, существует простое отражение электронов у потенциального скачка на поверхности катода. Поэтому можно получить определенное аналитическое выражение для величины выхода. Выбрав в этом выражении два параметра, можно сопоставить их с измеренными значениями. Из весьма грубого соответствия между спектральными свойствами рассчитанной кривой, зависящими от угла падения, и данными измерений можно заключить, что данная модель способна отобразить некоторые реальные факты. Принятые при сопоставлении с экспериментом параметры являются энергиями порядка ширины запрещенной зоны и глубины полосы проводимости ниже уровня вакуума. На основании результатов феноменологической теории [13] можно получить модель полос для Cs — Sb-катодов (рис. 7). В определенных условиях наши прежние измерения [1] на катодах типа Rb_3Sb показывают аналогичный спектральный ход и дают при помощи гипотетической модели вполне разумные значения для энергетических уровней.

Что касается измерений на катодах типа Cs_2O, то из величины поляризационного выхода, незначительно колеблющейся около единицы, нельзя сделать выводов, подобных выводам для катодов типа Cs_3Sb. Для того чтобы из измерений на катодах типа Cs_3Sb можно было с достоверностью заключить о существовании предпочтительного направления, перпендикулярного к электрическому вектору света, следует принять, что достаточным условием является $K > 2$. Из этого следует, что или фотоэлектрический механизм возбуждения в катоде типа Cs_2O, в противоположность случаю Cs_3Sb, не имеет предпочтительного направления, или же из-за других свойств Cs_3Sb (например, более шероховатой поверхности) это направление размыто. Какая из этих двух возможностей выполняется, пока не ясно. Видно уже, однако, что между обоими типами катодов существует разница в механизме эмиссии. Различие процессов возбуждения можно было бы объяснить тем, что фотоэмиссия Cs_2O исходит из дефектов, а в случае Cs_3Sb — из валентной полосы. Эмиссия из Cs_3Sb, по-видимому, связана с экситонным механизмом; поэтому интересно сопоставить наши результаты с полученными Гроссом и Разбириным [11]. Размытость предпочтительного направления процесса возбуждения в катоде типа Cs_2O, возможно, объясняется тем, что поверхность имеет субмикроскопическую шероховатость.

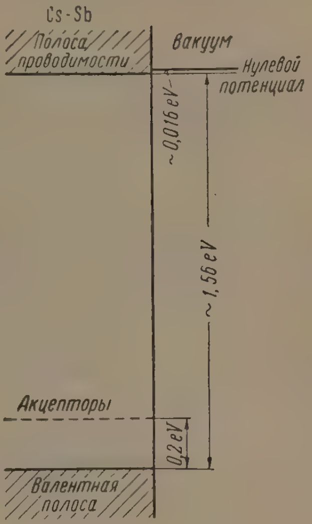


Рис. 7. Модель полос для Cs_3Sb. Ширина запрещенной зоны и глубина нижнего края полосы проводимости ниже уровня вакуума соответствует рассматриваемой модели. Принятая высота акцепторного уровня получена из предельной частоты 1,35 eV, наблюдаемой на Cs_3Sb [14]

Таким образом, показано, что результаты поляризационных измерений оставляют открытым вопрос о существовании определенной структуры или структуры, отвечающей соображениям Борзяка [15]. Из результатов поляризационных измерений на катодах типа Cs_3Sb, однако, вытекает, что для Cs_3Sb такие модели не действительны; предполагаемая однородность структуры подтверждается для случая Cs_3Sb.

Приложение

Дискуссия по докладу побудила нас сделать некоторые уточнения. Оптические данные получены для умножителя, схема которого показана на рис. 1. Кроме измерения величины отражения и пропускной способности света, определялось также поглощение слоем Cs_3Sb. Из рис. 8 видно, что при угле падения в 45° поглощение почти не зависит от поляризации. Этот факт подтверждается и тем, что согласно рис. 2, значения K и $K_{\text{абс}}$ почти одинаковы. Толщина катода равнялась $2{,}83 \cdot 10^{-5}$ см; а спектральная кривая коэффициентов поглощения напоминает полученную Буртоном [16].

Возникает вопрос относительно режимов поглощения у сложных катодов главным образом в связи с тем, что векториальный эффект объясняется чисто оптически, а именно, спектром поглощения [17] или стоячими волнами в тонких слоях металлов [18]. В одноатомных щелочно-металлических слоях [9] также была обнаружена корреляция между поляризационными зависимостями фотоэмиссии и поглощения, на основании чего в рамках теории поверхностного фотоэффекта можно было бы заключить, что поглощение относится к явлениям, объясняемым процессами, связанными с фотоэмиссией. В отличие от наблюдаемых явлений в металлах, мы могли бы исходить в наших заключениях из того, что поглощение не зависит от поляризации и что вследствие этого наблюдаемая в катодах типа Cs_3Sb зависимость фотоэмиссии от поляризации должна быть фотоэлектрической природы. Мы, однако, не могли из этого сделать строгого вывода, но дали, как коротко указывалось выше, точную оценку, в которой, во-первых, учитывался свет, проходящий через фронтальный катод и могущий затем вызывать фотоэффект в других точках катодного объема. Кроме того, в отношении области, важной для фотоэмиссии, ставился вопрос о максимальной и минимальной интенсивности света, которые могут существовать при любых оптических режимах (отражение варьировалось от 0 до 1). Если считать, что фотоэлектрический процесс возбуждения не зависит от поляризации, то в случае вариации оптических режимов максимальный и минимальный эмиссионные токи отличались бы максимум в два раза. На основании данных рис. 3, показывающих, что отношение поляризационных выходов больше двух, можно установить, что существует поляризационная зависимость фотоэлектрического процесса возбуждения с предпочтительным направлением перпендикулярно электрическому вектору света.

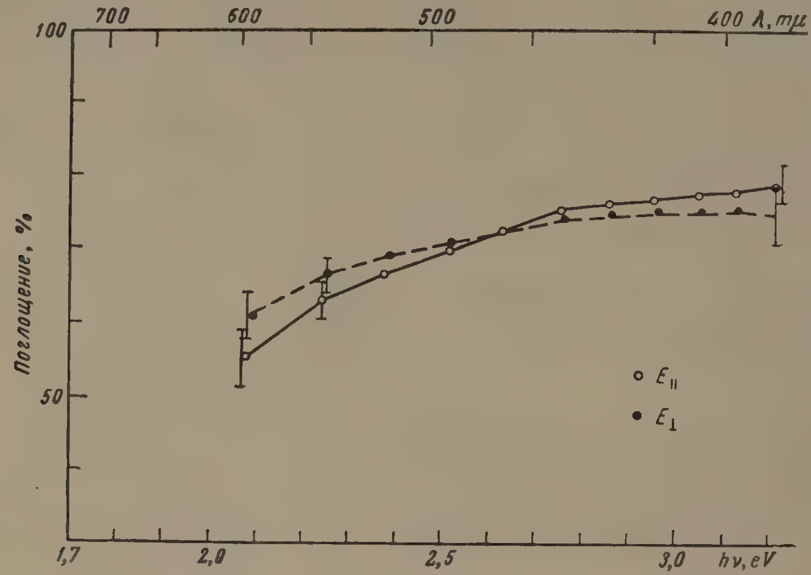


Рис. 8. Спектральная зависимость поглощения

Наши выводы (начиная со слов «Покажем на примере...», стр. 702) не следует рассматривать как общеприменимые: они сделаны в предположении, что для значений K существенны в обоих случаях одинаковые эффективные интенсивности света. Это предположение согласуется с измерениями и теоретической оценкой, но все же не вполне обосновано. Физический смысл этого предположения вытекает из результатов, касающихся, например, энергетической схемы рис. 7 и получающихся при помощи модели.

Народное предприятие К. Цейсс, Иена, ГДР

Цитированная литература

1. Görlich P., Z. techn. Phys., 18, 460 (1937), Phil. Mag., **25**, 256 (1938).
2. Görlich P., Z. Phys., **101**, 335 (1936).
3. См. Görlich P., Die lichtelektrischen Zellen, Geest und Portig.— Leipzig, 1951.
4. Сводка, см. Görlich P., Advances in Electronics and Electron Physics, 11 (1959).
5. Kirchner F., Phys. Z., **27**, 385 (1926); Wentzel G., Z. Phys., **40**, 574 (1926).
6. Klüge W., Phys. Z., **34**, 465 (1933).
7. Görlich P., Krohs A., Pohl H.-J., Reichel R., Schmidt L., Z. angew. Phys., **10**, 303 (1958).
8. Thomas H., Z. Phys., **147**, 395 (1957).
9. Mayer H., Thomas H., Z. Phys., **147**, 419 (1957).
10. Сводка, см. Wonsowski S. W., Sokolow A.W., Wexler W. I., Forsch. Phys., **4**, 115 (1956).
11. Гросс Е. Ф., Разбирин Б. С., Ж. техн. физ., **27**, 1398 (1957).
12. Hinteregger H. D., Phys. Rev., **96**, 538 (1954).
13. Görlich P., Hora H., Macke W., Jenaer Jb., 91 (1957); Exp. Tech. Phys., 5, 217 (1957); Görlich P., Hora H., Optik, **15**, 116 (1958).
14. Apker L., Taft E., Dickey J., J. Opt. Soc. Amer., **43**, 115 (1953).
15. Борзяк П. Г., Бибик В. Ф., Крамаренко Г. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1039 (1956).
16. Burton I. A., Phys. Rev., **72**, 531 (1947).
17. Gudden B., Pohl R. W., Z. Phys., **34**, 245 (1925).
18. Сравн., Ives H. E., Phys. Rev., **38**, 1209 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

У. А. АРИФОВ и Х. Х. ХАДЖИМУХАМЕДОВ

К ВОПРОСУ О НЕЙТРАЛИЗАЦИИ БЫСТРЫХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Известно, что при бомбардировке поверхности металлов положительными ионами происходит целый ряд сложных явлений: вторичная ионная и электронная эмиссия, диффузия и испарение ионов, распыление атомов мишени и адсорбированных пленок, а также нейтрализация первичных ионов на поверхности металла.

Из перечисленных явлений меньше всего изучена нейтрализация ионов. Это объясняется чрезмерной трудностью прямой регистрации числа нейтральных частиц, участвующих в этих процессах. До сих пор нет разработанной методики измерения, которая давала бы возможность исследовать явление нейтрализации первичных ионов в зависимости от параметров и условий взаимодействия сталкивающихся частиц. Существующее небольшое число работ [1—4], посвященное изучению нейтрализации ионов, тоже указывает на трудность исследования этого процесса.

В настоящей работе предлагается способ определения интегрального значения коэффициента нейтрализации бомбардирующих мишень положительных ионов при помощи метода двойной модуляции [5, 6]. Описываются результаты исследования нейтрализации пучка положительных ионов Na^+, K^+, Rb^+ и Cs^+ на поверхностях металлических мишеней из W, Mo и Ta в зависимости от температуры последних и энергии бомбардирующих ионов.

Метод определения коэффициента нейтрализации

Для измерения первичных и вторичных ионных токов при высоких температурах мишеней применялся метод, описанный в [6]. С помощью этого метода получались осциллограммы, подобные приведенной на рис. 1. На этом рисунке показаны три последовательно снятые осциллограммы с нитевидной W-мишени при 1800 °K, бомбардируемой ионами K^+ с энергией 840 eV.

Предположим, что температура мишени выбрана близкой к порогу термоэлектронной эмиссии (1500 °K), между мишенью и коллектором подано пилообразное напряжение, а первичный пучок ионов отключен. В этом случае на экране осциллографа будем иметь горизонтальную развертку луча — нулевую линию. При наличии термоэмиссии ($T = 1800$ °K) горизонтальная развертка около нуля будет претерпевать излом вверх до значения немодулированного термоэлектронного тока при положительных потенциалах на коллекторе $I_{тэ}$ (рис. 1, *2*). Если в этот момент будет подан модулированный по интенсивности первичный ионный пучок на мишень, на экране появится картина вольт-амперных характеристик (рис. 1, *1*), заключающая в себе три компоненты вторичных ионных токов и значение термоэлектронного тока.

В этой осциллограмме значения отдельных компонентов определяются из выражений:

$$I_и = I_{и+р} - I_р, \quad I \;= I'_д - I_{тэ}, \tag{1}$$

Величины

$$K_р = \frac{I_р}{I_\Sigma}, \qquad K_и = \frac{I_и}{I_\Sigma}, \qquad K_д = \frac{I_д}{I_\Sigma} \tag{2}$$

определяют долю каждой составляющей вторичной ионной эмиссии по отношению к первичному ионному току I_Σ (рис. 1, *3*). Их будем называть, соответственно, коэффициентами рассеянных, испаренных и диффузионных ионов. Сумма этих величин

$$K_р + K_и + K_д = K_\Sigma \tag{3}$$

дает коэффициент вторичной ионной эмиссии для данного условия опыта. Следовательно, вторичная ионная эмиссия состоит из суммы трех компонент.

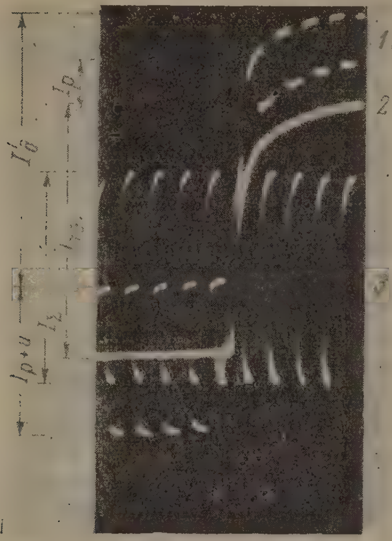


Рис. 1. Осциллограммы вольт-амперных характеристик первичного ионного тока (I_Σ), токов рассеянных ($I_р$), испаренных ($I_и$) и диффузионных ($I_д$) ионов, а также тормоэлектронного тока ($I_{тэ}$), полученные при бомбардировке W-мишени при 1800 °K ионами K⁺ с энергией 840 eV. Здесь $I'_д = I_{тэ} + I_д$

Для исследования нейтрализации положительных ионов на поверхности мишени в зависимости от ее температуры были сфотографированы осциллограммы, аналогичные приведенной на рис. 1, при различных температурах мишени и определенной энергии первичных ионов. Полученные на основе таких осциллограмм характерные кривые температурной зависимости $K_р$, $K_и$, $K_д$ и K_Σ для W-мишени, бомбардируемой ионами K⁺ с энергией 560 eV, приведены на рис. 2.

Из этих кривых видно, что $K_р$ при данной энергии ионов существенно не зависит от температуры мишени в исследованной области и имеет значение около 30%. Из-за отсутствия заметного испарения при $T < 1200°$ K токи $I_и$ и $I_д$ отсутствуют. Выше этой температуры коэффициенты $K_и$ и $K_д$ отличны от нуля и растут с повышением температуры. В интервале температур 1300 ÷ 1600° K значение $K_д$ почти не изменяется, выше 1600° K этот коэффициент уменьшается, а при 1800° K его значение спадает до нуля.

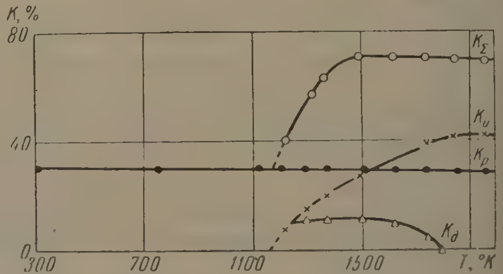


Рис. 2. Кривые зависимости коэффициентов $K_д$, $K_р$, $K_и$ и K_Σ от температуры мишени для ионов K⁺ на W ($\varphi = 4{,}57$ eV, $E_0 = 560$ V)

Заметим, что температура спадания $K_д$ до нуля совпадает с температурой насыщения $K_и$. Таким образом, токи испаренных и диффузионных ионов взаимно дополняют друг друга. Слияние тока диффузионных ионов с током испаренных ионов при высоких температурах мишени, по-видимому, можно объяснить тем, что время жизни диффузионных ионов, уменьшаясь при повышении температуры, становится сравнимым со временем жизни испаренных ионов.

Кривая K_Σ на рис. 2 показывает суммарный ход кривых $K_р$, $K_и$ и $K_д$, вместе взятых. Такие кривые характерны для случая, когда потенциал ионизации иона V_i меньше работы выхода мишени φ (K^+, Rb^+ и Cs^+ на W). В случае $V_i > \varphi$ (Li^+ и Na^+ на W) токи $I_и$ и $I_д$ практически отсутствуют.

Согласно закону сохранения вещества сумма коэффициента вторичной ионной эмиссии K_Σ и интегрального коэффициента нейтрализации K_0 в каждой точке кривой $K_\Sigma(T)$ (рис. 2) должна равняться единице:

$$K_\Sigma + K_0 = 100\,\%. \tag{4}$$

Тогда область над кривой $K_\Sigma(T)$ можно отнести к нейтрализовавшейся части первичных ионов. Из рис. 2 и выражения (4) видно, что в зависимости от физических параметров и условий взаимодействия сталкивающихся частиц будет изменяться соотношение между коэффициентами K_Σ и K_0.

Экспериментальная часть

Использованные в настоящем эксперименте прибор и вакуумная установка не отличались от описанных в [8]. В приборе, откачиваемом паромасляным насосом, при наличии жидкого азота в ловушке достигался вакуум по остаточным газам $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Для освобождения от возможных загрязнений мишени нагревались в течение 10÷15 час при высоких температурах вплоть до 3000 °K (для W). Использование нитевидных мишеней дало возможность проводить исследования при наличии значительной термоэлектронной эмиссии и контролировать состояние поверхности путем измерения работы выхода φ. Температура мишени определялась по току накала и диаметру нити. Работа выхода нити определялась по методу прямых Ричардсона с введением поправки на эффект Шоттки.

Интегральное значение коэффициента нейтрализации положительных ионов K_0 для различных условий опытов определялось из кривых температурной и энергетической зависимости K_Σ и из выражения (4).

Результаты экспериментов

Исследование температурной зависимости коэффициента нейтрализации

Исследовалась нейтрализация положительных ионов Cs^+ на W при энергии первичных ионов 560 eV в интервале температур 300÷1700 °K.

На рис. 3 приведены кривые температурной зависимости $K_р$, K_Σ и K_0, полученные при бомбардировке W-мишени ионами Cs^+. Как видно из рисунка, коэффициент $K_р$, как в случае K^+ на W (рис. 2), при постоянной энергии ионов не зависит от температуры мишени. Значение K_Σ ниже 1200° K равно $K_р$ из-за отсутствия токов $I_и$ и $I_д$, а выше 1300 °K в пределах ошибки эксперимента достигает 100%.

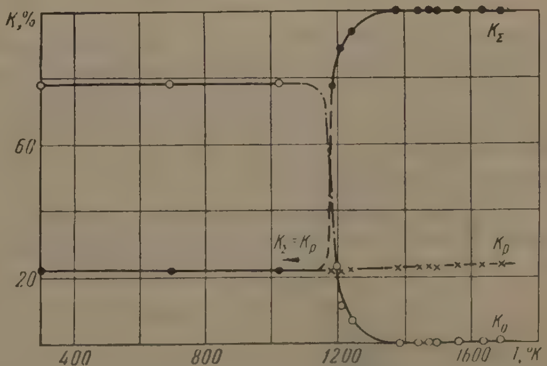


Рис. 3. Кривые зависимости коэффициентов K_0, K_Σ и $K_р$ от температуры мишени для случая Cs^+ на W ($\varphi = 4{,}51$ eV, $E_0 = 560$ V)

Это показывает, что все ионы, попавшие на поверхность мишени при $T > 1300$°K, покидают ее в виде рассеянных, испаренных и диффузионных ионов, а нейтральные атомы в составе эмиссии отсутствуют. На основе этого баланса первичных и вторичных частиц область над кривой $K_\Sigma(T)$ можно отнести к области нейтрализации.

Из кривой $K_0(T)$ видно, что в области $300 \div 1200\,^\circ$K коэффициент нейтрализации постоянен и равен $\sim 77\%$, а затем в интервале температур $1100 \div 1300\,^\circ$K резко падает до нуля из-за имеющего место при этих температурах явления поверхностной ионизации. Разность значений коэффициентов K_Σ и K_p на рис. 3 характеризует ток поверхностной ионизации.

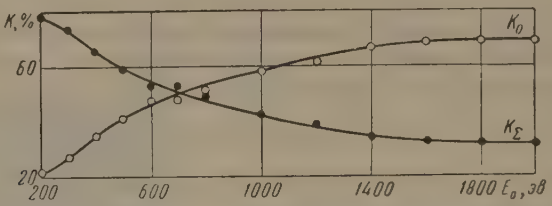


Рис. 4. Кривые зависимости коэффициентов K_0 и K_Σ от энергии бомбардирующих ионов K^+ на Mo-мишени при $T \approx 1500^\circ$ K

Аналогичный результат получен с ионами Rb^+ на W, кривая для которого здесь не приводится. В этом случае, в отличие от предыдущего, в области температуры мишени $T > 1200\,^\circ$K коэффициент K_0 отличен от нуля и равен $\sim 20\%$; причиной этого является отличие значений ионизационных потенциалов V_i рубидия и цезия.

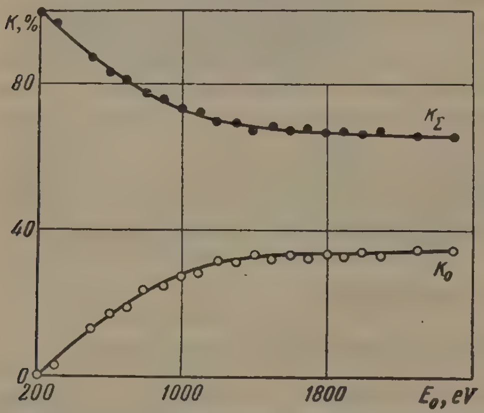


Рис. 5. Кривые энергетической зависимости коэффициентов K_0 и K_Σ для ионов Rb^+ на Ta при $T \approx 1500^\circ$ K

Исследование энергетической зависимости коэффициента нейтрализации

Исследовалась энергетическая зависимость K_Σ и K_0 для ионов K^+ и Rb^+ на Mo, Rb^+ на Ta и Na^+ на W при температуре мишеней $\sim 1500\,^\circ$K и области энергии первичных ионов $200 \div 2500$ eV.

На рис. 4 и 5, соответственно, приведены кривые зависимости K_Σ и K_0 от энергии первичных ионов для случаев K^+ на Mo и Rb^+ на Ta. Как видно из приведенных рисунков, K_Σ уменьшается, а K_0 увеличивается с ростом энергии, и их значение стремится к насыщению при больших значениях энергии ионов.

Аналогичные кривые энергетических зависимостей K_Σ и K_0 получены и для ионов Rb^+ на Mo и Na^+ на W. Кривые для этих случаев, сходные по форме с кривыми на рис. 4 и 5, отличаются от них только по величине коэффициентов.

Приводим экспериментальные данные для K_0 в зависимости от значения $V_i - \varphi$, соответствующие различным материалам мишени и сортам ионов при $E_0 = 1200$ eV и $T \approx 1500\,^\circ$K.

Ион	Металл	$V_i - \varphi$, eV	K_0, %
Na^+	W	0,57	76
K^+	Mo	0,17	62
Rb^+	Mo	0	35
Rb^+	Ta	—0,05	30
Cs^+	W	—0,63	0

Из таблицы видно, что с увеличением значения $V_i - \varphi$ величина K_0 растет. По-видимому, этим и объясняется почти стопроцентная нейтрализация ионов инертных газов на тех же мишенях [9, 10], где значение $V_i - \varphi$ превышает 10 eV.

Таким образом, результаты опытов показывают, что величина интегрального коэффициента нейтрализации, определенная описанным в настоящей работе методом, сложно зависит от параметров сталкивающихся частиц: температуры и работы выхода мишени, энергии и потенциала ионизации первичных ионов.

Институт ядерной физики
Академии наук УзССР

Цитированная литература

1. Моргулис Н. Д., Бернадинер М. П., Ж. эксперим. и теор. физ., 9, 998 (1939).
2. Векслер В. И., Изв. АН УзССР, Сер. физ.-мат. наук, 4, 34 (1959).
3. Добрецов Л. Н., Лепешинская В. Н., Бронштейн И. Э., Ж. техн. физ., 22, 961 (1952).
4. Oliphant M. L. E., Proc. Roy. Soc. A, 124, 228 (1929).
5. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 714 (1954).
6. Арифов У. А., Диссертация. — ЛФТИ АН СССР, ФТИ АН УзССР, Ленинград — Ташкент, 1954.
7. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 1165 (1956).
8. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. В., Хаджимухамедов Х. Х., Докл. АН СССР, 124, 60 (1959); Изв. АН УзССР, Сер. физ.-мат. наук, № 5, 15 (1958).
9. Hagstrum H. D., Phys. Rev., 104, 672 (1956).
10. Арифов У. А., Рахимов Р. Р., Изв. АН УзССР, Сер. физ.-мат. наук, № 6, 29 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

У. А. АРИФОВ, А. Х. АЮХАНОВ и Д. Д. ГРУИЧ

К ВОПРОСУ О РАССЕЯНИИ МЕДЛЕННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ИОНОВ С ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

В работах [1—4] изучалось взаимодействие ионов щелочных металлов Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ и Cs^+ с чистыми холодными и нагретыми до высоких температур мишенями из Ta, W, Mo и Sn в области энергий первичных ионов $150 \div 3000$ eV. Было установлено, что вторичные ионы обладают непрерывным спектром энергий, максимальные энергии которых в пределах погрешности опыта совпадают со значением, вычисленным из известного выражения для упругого соударения ионов с отдельными атомами мишени [1—3]. На основании этих результатов был сделан вывод, что вторичные ионы с предельно большими энергиями возникают в результате однократного рассеяния первичных ионов от свободных поверхностных атомов мишени. Для вторичных ионов с промежуточными энергиями предположено, что они возникают в результате многократного рассеяния от отдельных свободных атомов мишени, расположенных на разных глубинах.

Исследования [4—6] показали, что в составе вторичной ионной эмиссии, кроме рассеянных и испаренных с поверхности, имеются еще и диффундирующие из глубины мишени ионы, которые возникают только при достаточно больших энергиях первичных ионов ($E_0 > 200—250$ eV), при высокой температуре мишени ($T > 1000$°K) и при условии, что потенциал ионизации иона меньше работы выхода мишени ($V_i < \varphi$). В этих же работах показано, что эти ионы представляют собой часть ионов первичного пучка, сравнительно глубоко проникших в мишень.

В работе [5] изучена зависимость вторичной ионной эмиссии от соотношения масс атомов мишени m_1 и бомбардирующих ионов m_2. Оказалось, что при бомбардировке никелевой мишени ионами Cs^+ ($m_1 < m_2$ и $V_i < \varphi$) с энергией 400 eV с горячей мишени (1300°K) диффузионные ионы составляют около 14% и испаренные с поверхности 86%. Рассеянные ионы отсутствуют. Отсутствие рассеянных ионов при $m_1 < m_2$ подтвердило сделанный ранее вывод [1—4], что ионы с предельно большими энергиями получаются в результате однократного рассеяния первичных ионов от свободных атомов мишени; это обстоятельство дает возможность утверждать, что ионы с промежуточными энергиями возникают в результате многократного рассеяния первичных ионов от свободных атомов мишени.

В работе [7] было изучено рассеяние ионов при бомбардировке щелочными ионами с энергиями $200 \div 4000$ eV с чистой поверхности Mo. Там же указывается, что сильное увеличение коэффициента рассеяния K_p при малых энергиях вызвано проявлением энергии связи атомов мишени. Увеличение K_p прежде всего замечается при бомбардировке поверхности более тяжелыми ионами в последовательности Cs^+, Pb^+, K^+, Na^+, Li^+, потому что уже при энергии первичных ионов Cs^+ и Rb^+ в 1000 eV энергия их после центрального соударения будет близка к энергии связи атомов мишени (35 eV). При более высоких энергиях первичных ионов коэффициент рассеяния почти постоянен. Там, очевидно, влиянием энергии связи на K_p можно пренебречь.

Следует ожидать, что при энергиях первичных ионов, соизмеримых с энергией связи атомов мишени, взаимодействия элементарных частиц с чистыми металлами будут коренным образом отличаться от найденных в области средних и больших энергий.

Прибор и методика эксперимента

Был применен прибор, использованный в работах [4, 5, 8], с введением некоторых изменений, необходимых для работы с медленными ионами.

Для уменьшения разброса по энергиям первичного пучка ионов в источнике ионов был применен эквипотенциальный анод из вольфрама (косвенного подогрева).

Фокусировка пучка ионов на мишень производилась электростатической линзой из трех диафрагм, помещенной у входа в приемную часть. В ней производилась также задержка ионов до нужной энергии.

Расстояние мишени от места замедления ионов до нужной энергии сделано минимальным: 5 ÷ 5,5 мм. При таком пролете в исследуемой области энергий и при интенсивности первичных ионов порядка 10^{-7} Å еще не могло быть заметной расходимости пучка, вызванной пространственным зарядом ионов.

Для измерения вторичных токов был применен осциллографический метод, разработанный в работах [4—6, 8]. Безынерционность этого метода позволяла проводить измерения вторичных токов до заметного загрязнения поверхности, после кратковременного прогрева (вспышки) при высокой температуре.

Результаты измерений

На рис. 1 показана зависимость коэффициента рассеяния K_p ионов Na^+ и K^+ с чистой вольфрамовой мишени от энергии первичных ионов E_0. Из кривых видно, что с уменьшением энергии первичных ионов Na^+ с 200 до 44 eV коэффициент рассеяния плавно возрастает, при 44 eV проходит через относительно резкий максимум (95%). При дальнейшем уменьшении энергии наблюдается резкий спад коэффициента рассеяния, и при 8 eV он становится равным 42%.

Для ионов K^+ зависимость коэффициента рассеяния от энергии пер-

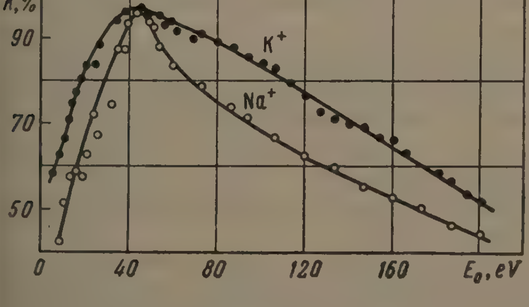


Рис. 1

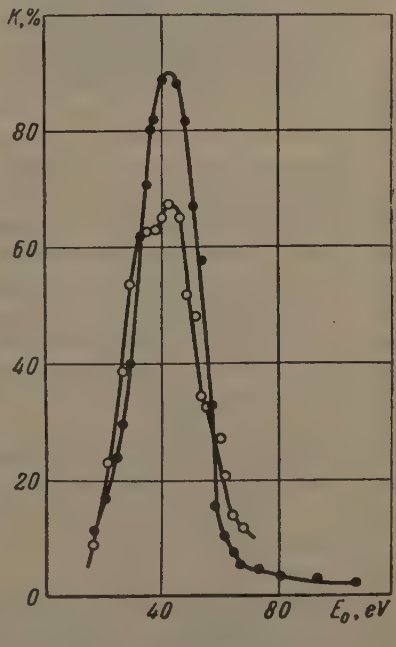


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициентов рассеяния от энергии ионов Na^+ и K^+, бомбардирующих чистую поверхность вольфрама

Рис. 2. Зависимость коэффициента рассеяния от энергии ионов Cs^+, бомбардирующих хорошо очищенную поверхность Ni (черные точки) и поверхность, очищенную менее тщательно (светлые точки)

вичных ионов имеет примерно такой же ход, как и для ионов Na^+, только проходит выше нее. При энергии первичных ионов ~43 eV кривая проходит через более пологий максимум ($K = 96\%$). На рис. 2 показана зависимость $K_p(E_0)$ для ионов Cs^+ от чистой никелевой мишени. При энергии первичных ионов 200 eV (на рисунке не показано) коэффициент рассеяния почти равен нулю. Резкое возрастание K_p (кривая *1*) начинается около $E_0 = 68$ eV, где $K_p = 6\%$. При дальнейшем уменьшении энергии первичных ионов K_p резко возрастает. При $E_0 = 42$ eV K_p достигает максимума, где принимает значение 90%. Затем наблюдается резкий спад, при энергии ~17 eV $K_p = 10\%$. Кривая *2* показывает зависимость $K_p(E_0)$ для менее тщательно очищенной мишени. Ход этой кривой менее плавный; на месте максимума ($E_0 = 32 \div 44$ eV) наблюдается некоторый провал кривой.

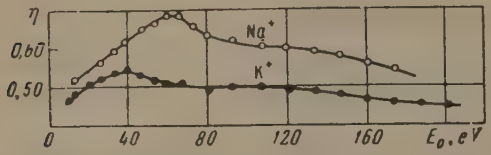


Рис. 3. Зависимость η от энергии ионов Na^+ и K^+, бомбардирующих чистую поверхность вольфрама $\left(\eta = \frac{E}{E_0}\right.$ — отношение предельной энергии рассеянных ионов к энергиям первичных ионов$\left.\right)$

На рис. 3 показана зависимость $\eta(E_0)$ $\left(\eta = \frac{E}{E_0}\right.$ — отношение предельных энергий рассеянных ионов E к энергии первичных ионов $\left.E_0\right)$. Из рассмотрения кривой $\eta(E_0)$ для Na^+ видно, что η растет с уменьшением энергии первичных ионов и при 63 eV имеет максимум ($\eta = 0{,}68$), а затем спадает. Кривая $\eta(E_0)$ для ионов K^+ имеет примерно такой же ход, как кривая $\eta(E_0)$ для Na^+, только она проходит ниже. Максимум расположен при $E_0 = 40$ eV, где $\eta = 0{,}54$.

На рис. 4 приведены осциллограммы вольт-амперных характеристик вторичной ионной эмиссии при бомбардировке вольфрама ионами K^+ с энергией 43 eV, при различных условиях на поверхности мишени. Там же приведена осциллограмма *1* первичного пучка ионов. Правая часть, от нуля оси напряжения вольт-амперных характеристик *2*—*9*, представляет собой ток рассеянных ионов; левая, где происходит насыщение ионного тока на коллектор, — все вторичные ионы.

Осциллограмма *2* снята при температуре мишени 1300°K после оставления мишени в холодном состоянии в течение нескольких минут. Видно, что в левой части этой осциллограммы наблюдается завал прямоугольных импульсов в экспоненциальные, что свидетельствует о наличии ионов, вызванных поверхностной ионизацией. Осциллограммы *3*—*6* получены в процессе охлаждения мишени после кратковременного прогрева ее при температуре 2500°K. Отсутствие на этих осциллограммах завала прямоугольных импульсов на экспоненциальные указывает на отсутствие испаренных ионов. Осциллограммы *7*—*9* сняты последовательно через более длительные промежутки времени, после того как мишень была охлаждена до комнатной температуры. По мере образования на поверхности мишени пленки из-за адсорбции молекул остаточного газа количество рассеянных ионов уменьшается и со временем почти полностью исчезает.

Осциллограммы рис. 5 относятся к случаю бомбардировки чистой никелевой мишени ионами Cs^+ с энергией 42 eV.

Осциллограмма *1* представляет ток первичных ионов на мишень; осциллограмма *2* — распределение рассеянных ионов по энергиям. Нуль потенциала на коллекторе совпадает с началом осциллограммы. Из нее видно, что все ионы рассеиваются с энергиями, большими 3 eV (предельные энергии ионов равны 8 eV). На осциллограмме *3* представлена вольт-амперная характеристика, снятая при меньшей интенсивности первичного пучка. Чтобы был виден нуль на оси напряжения, мишень нарета до температуры несколько выше порога термоэлектронной эмиссии. Отчетливо видно, что излом кривой задержки рассеянных ионов начинается в области более высокого задерживающего потенциала на коллекторе.

Обсуждение результатов

Принимая во внимание результаты работы [7], можно было ожидать, что при энергиях первичных ионов, соизмеримых с энергией связи атомов мишени, коэффициент рассеяния возрастет до весьма больших значений.

Из кривых, приведенных на рис. 1, следует, что при бомбардировке чистого W ионами натрия коэффициент рассеяния действительно растет с уменьшением энергии первичных ионов и принимает максимальное значение (равное 95%) при энергии первичных ионов около 45 eV. Для K^+ на чистом W коэффициент рассеяния доходит до 96% при $E_0 = 43$ eV.

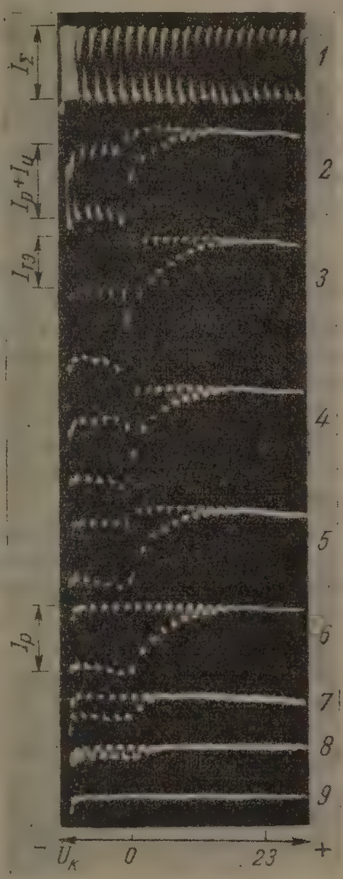


Рис. 4

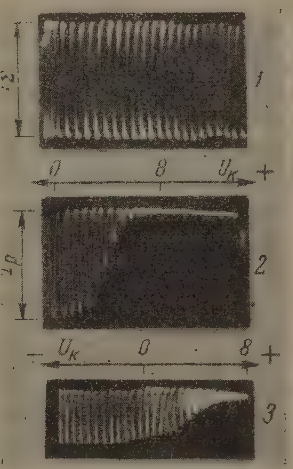


Рис. 5

Рис. 4. Осциллограммы, полученные при бомбардировке ионами K^+ с энергией $E_0 = 43$ eV. I_Σ — ток первичных ионов на мишень; I_p — ток рассеянных ионов с мишени; $I_и$ — ток испаренных ионов с мишени; $I_{тэ}$ — ток термоэлектронной эмиссии с мишени

Рис. 5. Осциллограммы, полученные в области энергий бомбардирующих ионов, соответствующих максимуму рассеянных ионов, при бомбардировке Ni ионами Cs^+ с энергией 42 eV

В случае ионов Cs^+ на Ni (рис. 2) значение K доходит до 90% при энергии первичных ионов 42 eV. Эти результаты подтверждают наши ожидания.

В работах [1—3, 5] было установлено, что предельные энергии рассеянных ионов, в пределах ошибки опыта, совпадают со значениями, вычисленными из выражения для упругого соударения ионов с отдельными атомами мишени. Известно, что при таком упругом взаимодействии отношение предельных энергий рассеянных ионов к энергии первичных ионов η при изменении энергии первичных ионов должно быть постоянным.

Однако кривые η (E_0), полученные на рис. 3 для Na^+ и K^+, бомбардирующих чистую поверхность вольфрама, показывают определенное возрастание при уменьшении энергии первичных ионов и для ионов Na^+ при энергии около 60 eV принимают максимальное значение $\eta = 0{,}68$. Для ионов K^+ кривая идет несколько ниже; при $E_0 = 40$ eV η достигает максимума (0,54). При дальнейшем уменьшении энергии первичных ионов наблюдается спад кривых зависимости η (E_0).

Нужно подчеркнуть, что значения, полученные на этом графике, явно занижены. Занижение предельных энергий рассеянных ионов могло произойти из-за отступления от сферической формы системы мишень — коллектор и из-за систематической ошибки отсчета предельных энергий на вольт-амперных характеристиках.

Наличие зависимости η от энергии первичных ионов определенно указывает на наличие влияния энергии связи атомов мишени. При таких малых энергиях первичных ионов, по-видимому, происходит не взаимодействие бомбардирующего иона с отдельным атомом мишени, а коллективное столкновение с некоторой эффективной массой, большей, чем масса отдельного атома мишени.

Это предположение подтверждается также результатами, приведенными на рис. 2, где показано, что для ионов Cs^+ на никелевой мишени ($m_1 < m_2$) существует большое количество рассеянных ионов ($K = 90\%$ при $E_0 = 42$ eV). Подтверждением влияния энергии связи атомов мишени на K_p служит также и то, что при энергии первичных ионов, соответствующих максимальному значению η, наблюдаются только рассеянные ионы, причем большинство ионов рассеивается с большими энергиями места, указанные стрелками на рис. 5).

Цитированная литература

1. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Докл. АН УзССР, № 4, 12 (1951).
2. Еремеев М. А., Докл. АН СССР, **79**, 775 (1951).
3. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Ж. эксперим. и теор. физ., **1** (7), 87 (1954).
4. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Изв. АН СССР. Сер. физ., **10**, 1165 (1956).
5. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 4 (10), 845 (1957).
6. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. В., Хаджимухамедов Х. Х., Докл. АН СССР, **1**, 60 (1959).
7. Brunnee C., Z. Phys., **147**, 161 (1957).
8. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Докл. АН УзССР, № 1, 13 (1953); Стародубцев С. В., Ж. эксперим. и теор. физ., **6**, 714 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. Х. АЮХАНОВ и Г. И. ИСХАКОВ

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ ДИНАМИЧЕСКОГО ТИПА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

При бомбардировке поверхности твердых тел положительными ионами одновременно происходит целый ряд сложных явлений [1—4]. Можно считать теперь установленным, что в области энергии бомбардирующих ионов от 100 до 6000 eV происходит упругое рассеяние первичных ионов от отдельных атомов бомбардируемой поверхности, адсорбция и внедрение их в глубь мишени, катодное распыление материала мишени и адсорбированных пленок, кинетическая и потенциальная эмиссия электронов, нейтрализация и конверсия первичных ионов. Исследование этих явлений проводилось обычно путем измерения интегральной эмиссии положительных и отрицательных частиц, распределения этих частиц по энергиям, угловой зависимости и инерционных свойств при бомбардировке ионами поверхностей, с большим или меньшим основанием причисляемых к атомарно чистым.

Однако методы, основанные на измерении интегральной эмиссии, применимы только для исследования явлений, происходящих на действительно чистых поверхностях. Для исследования этих явлений на недостаточно чистых сложных поверхностях эти методы уже недостаточны. Например, в работе [5] нами было уже указано на необходимость раздельного изучения электронной и отрицательно-ионной компонент вторичной эмиссии отрицательных частиц, так как было обнаружено, что при понижении работы выхода бомбардируемой поверхности нанесением электроположительных пленок адсорбированные на поверхности атомы загрязнения, обладающие заметным электронным средством, распыляются преимущественно в виде отрицательных ионов. Таким образом, при бомбардировке недостаточно чистых поверхностей ионами происходит эмиссия не только электронов, но и значительного количества отрицательных ионов и, следовательно, метод измерения интегральной эмиссии отрицательных частиц не может привести к выяснению природы каждой из этих форм эмиссии в отдельности.

Очевидно, что для недостаточно чистых поверхностей такое же положение имеет место и для вторичных положительных ионов, т. е. вторичные положительные ионы не должны являться целиком рассеянными или испаренными первичными ионами. Эти положительные ионы могут быть частично ионами материала мишени или ионами адсорбированных пленок, получающихся в результате сложных процессов диссоциации, испарения и катодного распыления при бомбардировке такой поверхности ионами.

Из изложенного очевидно, что при исследовании явлений вторичной эмиссии со сложных и недостаточно чистых поверхностей необходимо разработать новую методику, обеспечивающую раздельное изучение электронной и отрицательно-ионной компонент вторичной эмиссии отрицательных частиц с проведением полного масс-спектрометрического анализа вторичных положительных и отрицательных частиц при различных состояниях бомбардируемой поверхности.

Исследование указанных явлений при помощи обычных типов магнитных масс-спектрометров ввиду их значительной инерционности почти не представляется возможным. При помощи таких масс-спектрометров возможно исследование только установившихся, стационарных вторичных процессов, что связано с созданием определенных и воспроизводимых условий на бомбардируемой поверхности. При отсутствии методов контроля и непрерывной бомбардировке ионами достижение постоянных во времени и воспроизводимых состояний бомбардируемых поверхностей представляет очень большие трудности. В этих условиях наиболее естественным является исследование динамики вторичных процессов при определенных изменениях состояния бомбардируемой поверхности, что, однако, возможно только при помощи безынерционно действующего масс-спектрометра. Поэтому для изучения явления вторичной эмиссии при бомбардировке ионами поверхности в процессах быстрых изменений ее состояния нами была предпринята попытка применения магнитного масс-спектрометра с модуляцией энергии ионов в сочетании с использованием электронного умножителя для регистрации ионов.

Устройство опытной установки и методика измерений

Масс-спектрометры с модуляцией энергии ионов были описаны в ряде работ [6], поэтому мы не будем останавливаться на их общих свойствах. Схема установки, примененной нами для анализа вторичных частиц, приведена на рис. 1.

Пучок положительных ионов, получающийся путем поверхностной ионизации щелочно-галоидной соли на спирали *1*, вытягивается электрическим полем, создаваемым батареей $Б_1$, приложенным между спиралью и корпусом источника *2*. Часть ионов, прошедших через щель на корпусе источника, пройдя цилиндрический конденсатор *3*, где они сепарируются от нейтральных атомов и молекул, попадает на поверхность исследуемой мишени *4*. Вторичные частицы с мишени *4*, пройдя щель S_1, ускоряются электрическим полем, создаваемым батареей $Б_2$ и генератором пилообразных импульсов *5*, и направляются в анализатор *6*.

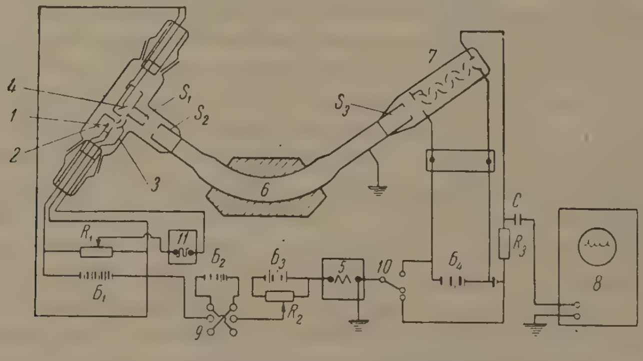


Рис. 1. Электрическая схема экспериментальной установки

Анализатором служит однородное секторное магнитное поле с отклоняющим углом 78°. Прошедшие анализатор частицы через щель S_3 попадают на первый динод ионно-электронного умножителя *7* и регистрируются электронным осциллографом *8*, развертка которого синхронизована с генератором *5*. При определенном значении магнитного поля, как нетрудно понять, на экране осциллографа будет воспроизводиться некоторая область масс-спектрограммы, протяженность которой будет определяться глубиной модуляции энергий ионов генератором *5*. Схема может быть использована как для анализа положительных, так и отрицательных ионов. Для этого служат переключатели *9*, *10* и неуказанный в схеме переключатель направления тока питания магнита. При регистрации положительных ионов последние перед электронным умножителем получают дополнительное ускорение, равное по величине напряжению, приложенному к умножителю. Для более четкого получения нулевой линии масс-спектрограммы в схему введен генератор прямоугольных импульсов *11*, который модулирует пучок бомбардирующих мишень первичных ионов. Для измерения глубины модуляции энергии поступающих в анализатор ионов и измерения энергетической ширины пиков в схеме предусмотрена возможность плавного изменения постоянной составляющей ускоряющего напряжения при помощи батареи $Б_3$ и потенциометра R_2.

Вакуум в приборе создавался вакуумным насосом ЦВЛ-100 и при работе всех частей прибора поддерживался в пределах $(3 \div 7) \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

Как уже было указано выше, основной задачей настоящей работы было изучение вторичных явлений в процессе быстрого изменения состояния бомбардируемой поверхности. Такое изменение осуществлялось нами нанесением на металлическую подкладку различных пленок из специального испарителя с регулируемой скоростью нанесения пленки. Такой метод изменения состояния бомбардируемой поверхности был весьма удобен тем, что давал возможность исследовать в одних и тех же вакуумных условиях вторично-эмиссионные свойства мишени-подкладки, динамику изменения вторичных явлений при переходных состояниях и вторично-эмиссионные свойства толстых пленок, совпадающих, очевидно, со свойствами вещества в кусковом состоянии. Употребление в качестве подкладки тугоплавких металлов позволяло многократно повторять опыты, удаляя нанесенные пленки нагреванием подкладки и нанесением их снова при охлаждении мишени.

В качестве пленок были использованы щелочные металлы и щелочно-галоидные соли. В первом случае происходил переход от одного металла к другому металлу, а во втором случае — от металла к диэлектрику.

При проведении опытов обычно придерживались следующего порядка: после достижения необходимого вакуума и обезгаживания мишени включались источник ионов и испаритель, которые сначала также длительное время обезгаживались в недокальном режиме. После восстановления вакуума включалась регистрирующая часть прибора, и постепенным повышением температуры спирали источника и испарителя они медленно доводились до рабочего режима. После достижения предельного вакуума в рабочем режиме, в зависимости от скорости изменения интенсивности тех или иных прошедших анализатор вторичных частиц, устанавливалась необходимая скорость нанесения пленки. Изучение состава вторичных положительной и отрицательной ионной эмиссий при бомбардировке ионами чистой подкладки проводилось при высокой температуре последней как при работающем, так и при отключенном испарителе. Состав вторичной ионной эмиссии с толстых пленок изучался при возможно быстром нанесении пленки после установления постоянства интенсивности вторичных ионов. При промежуточных состояниях бомбардируемой поверхности фиксировалась динамика интенсивности различных ионов с экрана осциллографа при помощи киносъемочного аппарата. Определение относительной интенсивности различных сортов ионов проводилось без учета очевидного различия коэффициентов их вторичной ионно-электронной эмиссии на поверхности первого динода умножителя.

Результаты опытов

Состав вторичной положительной ионной эмиссии со свободных от пленки металлических мишеней несложен. При бомбардировке таких холодных поверхностей ионами щелочных металлов наблюдаются лишь рассеянные от отдельных атомов мишени положительные ионы первичного пучка.

На рис. 2 приведены формы пиков положительных вторичных ионов Na^+, сфотографированных с экрана осциллографа при бомбардировке свободной от пленки танталовой мишени ионами Na^+ с энергиями 135 ÷ 480 eV. Эти картины представляют собой распределение вторичных ионов по энергиям в дифференциальной форме в зависимости от энергии первичных ионов. Из фотографий отчетливо видно наличие широкого спектра энергий вторичных ионов с резко выраженными предельными энергиями, зависящими линейно от энергии первичных бомбардирующих ионов. Измерениями значений этих предельных энергий было нетрудно убедиться в их согласии с соотношениями для упругих соударений бомбардирующих ионов с отдельными атомами танталовой мишени.

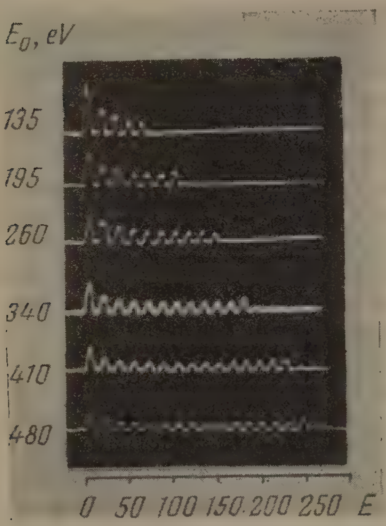


Рис. 2. Кривые распределения вторичных рассеянных положительных ионов Na при бомбардировке поверхности Ta положительными ионами Na

С толстых чистых пленок щелочных металлов вторичная положительно-ионная эмиссия почти полностью отсутствует как в случае равенства масс атомов пленки и бомбардирующих ионов, так и в случае, когда массы бомбардирующих ионов меньше массы атомов пленки. Следовательно, с чистых поверхностей щелочных металлов как катодное распыление, так и рассеяние от отдельных атомов мишени в виде положительных ионов в заметных количествах не наблюдается.

В промежуточных состояниях бомбардируемой поверхности, когда плотность пленки на поверхности подкладки невелика, наблюдается как рассеяние первичных ионов от атомов мишени, так и катодное распыление пленки в виде положительных ионов. При этом с увеличением плотности пленки наблюдается постепенное прекращение рассеяния и возрастание катодного распыления.

В изучении явлений вторичной эмиссии, при бомбардировке ионами сложных поверхностей особое значение имеет эмиссия отрицательных ионов. До последнего времени всю вторичную эмиссию отрицательных частиц было принято считать целиком вторичной ионно-электронной эмиссией. Однако ближайшее рассмотрение этого вопроса показало, что вторичная отрицательно-ионная эмиссия при бомбардировке сложных поверхностей ионами составляет значительную долю вторичной эмиссии отрицательных частиц. Поэтому было весьма интересно выяснить основной состав этой отрицательно-ионной эмиссии.

Эмиссия каких-либо отрицательных ионов при бомбардировке щелочными ионами свободной от пленки поверхности тантала в заметных количествах не наблюдается. Однако при наличии на поверхности мишени из Ta уже малейших следов щелочных металлов начинают появляться различные отрицательные ионы, интенсивности которых растут до определенного значения с увеличением плотности покрытия щелочной пленки.

На рис. 3 приведены зависимости интенсивности отрицательных ионов O, O_2, H, OH, Cl^{35} и Cl^{37}, появляющихся при бомбардировке ионами Na^+ пленки Na на Ta, от плотности пленки. Как видно из кривых, зависимость от плотности пленки для каждого иона имеет свой индивидуальный характер.

Кроме того, состав отрицательных ионов и динамика изменения интенсивности в зависимости от плотности пленки для различных ионов очень сильно зависят от состава остаточных газов в приборе и скорости нанесения пленки. При небольших скоростях нанесения пленки Na на Ta (порядка единиц атомных слоев в секунду) и бомбардировке ионами Na^+ с энергией 600 eV в составе отрицательно-ионной эмиссии, например, нами были обнаружены отрицательные ионы H, C, CH, N, O, OH, O_2, Cl и ионы с массовыми числами 24, 25, 26 и 42. Относительные интенсивности указанных ионов при некоторой фиксированной плотности пленки приведены на рис. 4. Однако такой состав отрицательно-ионной эмиссии и указанные относительные интенсивности будут совершенно иными при других условиях опытов. Например, при больших скоростях нанесения пленок (свыше 10 атомных слоев в секунду) и при появлении на стенках прибора металлического налета Na все указанные выше отрицательные ионы, кроме O и O_2, почти полностью исчезают.

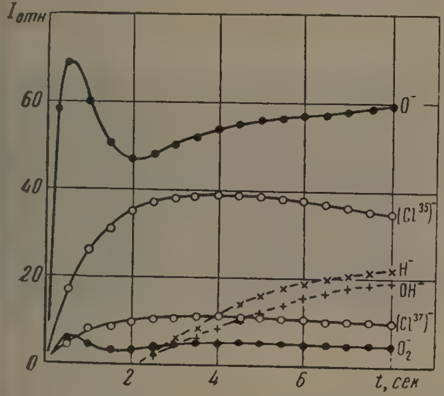


Рис. 3

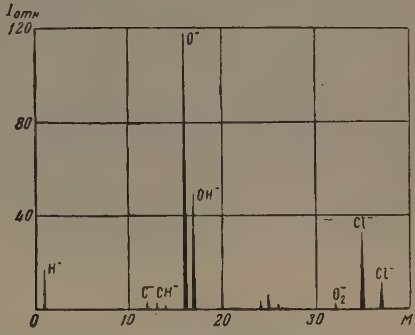


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости интенсивности отрицательных ионов O, O_2, H, OH, Cl^{35} и Cl^{37} от плотности пленки Na на Ta при бомбардировке ионами с энергией 600 eV

Рис. 4. Относительные интенсивности различных отрицательных ионов, появляющихся при бомбардировке пленки Na на Ta ионами Na с энергией 600 eV в процессе медленного нанесения пленки

На рис. 5 приведена динамика изменения интенсивности отрицательных ионов кислорода, выбиваемых ионами K^+ с энергией 600 eV в процессе нанесения на Ta пленки Na при больших скоростях нанесения пленки при наличии на стенках прибора металлического налета Na. Как видно из рисунка, интенсивность отрицательных ионов кислорода при промежуточных состояниях бомбардируемой поверхности проходит через максимум, но для толстых пленок при этих условиях она тоже становится очень малой.

Таким образом, при медленном нанесении пленки щелочного металла, когда скорость конкурентной адсорбции остаточных газов сравнима со скоростью нанесения пленки, в составе вторичной отрицательной ионной эмиссии имеется большое количество различных отрицательных ионов. При быстром нанесении пленки вследствие изменения соотношения между скоростями нанесения пленки и конкурентной адсорбции газов и происходящего благодаря этому уменьшения доли содержащихся в пленке газов эмиссия отрицательных ионов почти прекращается. Появление максимума интенсивности отрицательных ионов кислорода при малых плотностях пленок, не прекращающееся при любых достигнутых нами скоростях нанесения пленок, объясняется, по-видимому, тем, что, несмотря на принятые меры обезгаживания танталовой мишени, она не свободна от кислорода: при нанесении тонкой пленки щелочного металла этот содержащийся в мишени кислород выбивается с большой эффективностью в виде отрицательных ионов. Следовательно, при медленном нанесении пленки щелочного металла состав вторичной отрицательной ионной эмиссии дает некоторые сведения о составе остаточных газов в объеме прибора, а при быстром нанесении пленки обнаруживается наличие адсорбированных газов на поверхности основной мишени.

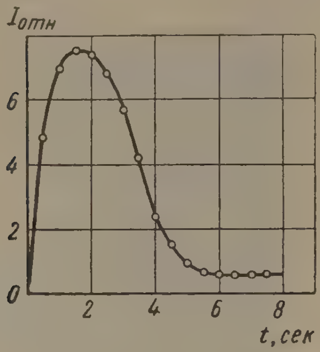


Рис. 5

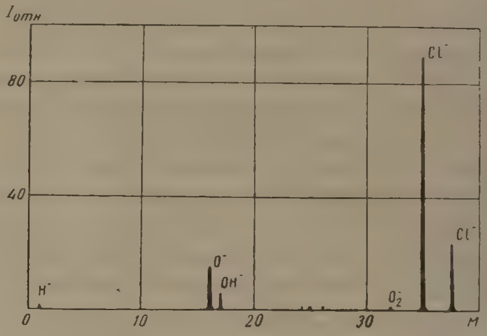


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость интенсивности отрицательных ионов кислорода, выбиваемых ионами K с энергией 600 eV, от плотности пленки Na, наносимой на поверхность Ta с большой скоростью

Рис. 6. Относительные интенсивности различных отрицательных ионов, появляющихся при бомбардировке ионами Na пленки KCl, наносимой на поверхность Ta с небольшой скоростью

Аналогичные результаты были получены при нанесении на Ta пленок щелочно-галоидных солей. Для положительной ионной эмиссии в этом случае также происходит переход от рассеяния первичного пучка ионов от атомов основной мишени к распылению положительных ионов щелочного металла из образующейся на поверхности пленки щелочно-галоидной соли, а также распыление внедренных в пленку первичных ионов, интенсивность которых зависит от скорости нанесения пленки, интенсивности и энергии первичных ионов.

Состав вторичной отрицательно-ионной эмиссии при медленном нанесении пленки щелочно-галоидной соли в основном тот же, что и при медленном нанесении пленок щелочных металлов. На рис. 6 приведены относительные интенсивности различных отрицательных ионов при бомбардировке ионами Na^+ пленки KCl, наносимой на Ta с небольшой скоростью. Как видно из рисунка, в этом случае наибольшим является пик Cl. При быстром нанесении пленки KCl интенсивности всех отрицательных ионов (кроме Cl) очень сильно уменьшаются, и почти вся отрицательно-ионная эмиссия в этом случае определяется эмиссией отрицательных ионов хлора.

Распределение вторичных ионов по энергиям

Как уже было указано выше, из форм пиков различных вторичных ионов могут быть получены распределения этих ионов по энергиям. На рис. 7,*а* приведена форма пика ионов Na^+, выбитых из пленки Na, нанесенной на Ta, при бомбардировке ионами Na (*а*). Для сравнения на том же рисунке (*б*) приведена форма пика ионов Na, эмиттируемых танталовой мишенью при высокой температуре путем поверхностной ионизации образующих пленку атомов Na. Сравнение показывает, что выбитые при ионной бомбардировке вторичные ионы, по сравнению с ионами, получающимися путем поверхностной ионизации, обладают значительно более жестким энергетическим спектром.

Вторичные отрицательные ионы также обладают широким энергетическим спектром, сходным с энергетическим спектром для выбитых положительных ионов Na, что дает возможность сделать предположение об одинаковом механизме выбивания как положительных, так и отрицательных ионов.

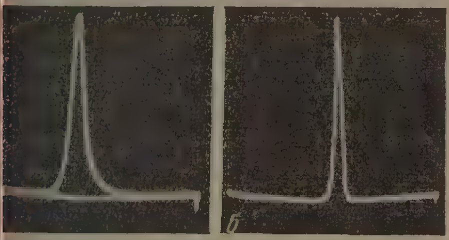


Рис. 7

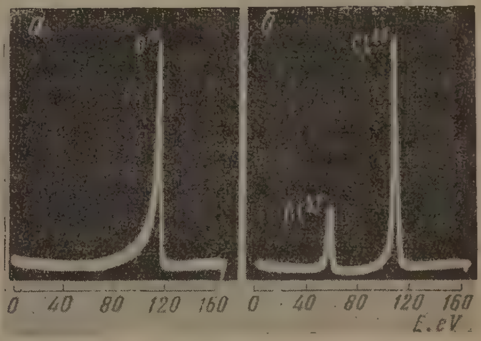


Рис. 8

Рис. 7. Формы пиков ионов Na, полученных выбиванием из адсорбированной на поверхности Ta пленки Na ионной бомбардировкой (*а*) и путем поверхностной ионизации пленки Na на поверхности Ta (*б*)

Рис. 8. Формы пиков отрицательных ионов Cl^{35}, Cl^{37} и O^{16}, полученные при одинаковых условиях

Однако более подробное рассмотрение показывает также наличие различия в энергетических спектрах различных ионов. На рис. 8 приведены формы пиков отрицательных ионов Cl (*а*) и O (*б*), снятых при одинаковых условиях. Из этих осциллограмм отчетливо видно наличие более широкого энергетического спектра O^- по сравнению с $(Cl^{35})^-$. В ряде опытов нами получены указания также на наличие сложной зависимости распределения вторичных ионов по энергиям от энергии первичных бомбардирующих ионов и толщины пленки, которые позволяют уже высказать предположение о наличии непосредственной передачи энергии бомбардирующих ионов вторичным положительным и отрицательным выбитым ионам.

Обсуждение результатов

Основным преимуществом примененного метода является возможность быстрых измерений, что позволяет почти безынерционно проследить за изменением интенсивности отдельных компонент вторичной ионной эмиссии в зависимости от быстрых изменений состояния бомбардируемой поверхности. Проведенные с помощью этого метода опыты показывают, что при нанесении на поверхность Ta пленок щелочных металлов ионная компонента вторичной эмиссии претерпевает очень сильные изменения. Особенный интерес представляет появление отрицательных ионов. Несмотря на наличие на бомбардируемой поверхности адсорбированных газов при бомбардировке мишени, свободной от пленки щелочных металлов, эмиссия отрицательных ионов, как мы видели, не наблюдается. Напротив, наличие на поверхности уже небольших количеств щелочных атомов приводит к весьма интенсивному распылению адсорбированных газов в виде отрицательных ионов.

Эмиссия отрицательных ионов наблюдается также при бомбардировке толстых пленок щелочных металлов загрязненных адсорбцией остаточных газов, а также пленок щелочно-галоидных солей. Во всех этих случаях можно усмотреть то общее, что распыление атомов, обладающих заметным электронным сродством, в виде отрицательных ионов происходит только при наличии возможности образования на бомбардируемой поверхности химических соединений и, следовательно, сопровождается диссоциацией молекул.

Полученная таким образом эмиссия отрицательных ионов может иметь практическое значение, так как коэффициенты вторичной отрицательно-ионной эмиссии для некоторых отрицательных ионов достигают больших значений. Пользуясь описываемым методом, из-за различия коэффициентов вторичной ионно-электронной эмиссии первого динода умножителя мы не могли определить значения коэффициентов вторично-ионной эмиссии для отдельных отрицательных ионов. Но из опытов с раздельным изучением электронной и отрицательно-ионной компонент вторичной эмиссии известно, что в некоторых случаях коэффициент вторичной отрицательно-ионной эмиссии, например кислорода, может быть доведен до 100%.

Институт ядерной физики
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. В., Ж. эксперим. и теор. физ., **26**, 714 (1954).
2. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1165 (1956).
3. Еремеев М. А., Докл. АН СССР, **79**, 775 (1951).
4. Brunnee C., Z. Phys., **147**, 161 (1957).
5. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. В., Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, **2**, 107 (1958).
6. Siri W., Rev. Sci. Instr., **18**, 540 (1947).

Материалы VIII Совещания по люминесценции

(Молекулярная люминесценция и люминесцентный анализ)

(Минск, 19—24 октября 1959 г.)

(Окончание, начало в № 5, 1960 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. Г. БОГОМОЛОВ, Ф. Д. ПЕМОВА и Л. П. КОЛОСОВА

«ПОСЛЕДНИЕ ЛИНИИ» СПЕКТРА 3,4-БЕНЗПИРЕНА, РАСТВОРЕННОГО В НОРМАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ, ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Шпольским, Ильиной и Климовой [1] обнаружено, что спектры люми- сценции некоторых ароматических углеводородов, растворенных в нор- льных парафинах, полученные при температуре жидкого азота, пред- вляют собой последовательность ряда спектральных линий. Оказалось, спектр люминесценции некоторых сложных органических молекул по- к на атомный спектр элементов. Подобные наблюдения стало возможным пользовать для выяснения строения сложных молекул, в частности, для спериментального определения частот нормальных колебаний, а также я аналитических целей. Так, например,Дикун [2] использовал линейча- й эмиссионный спектр 3,4-бензпирена для доказательства его присут- вия в ряде продуктов. Определение же содержания 3,4-бензпирена пробах проводилось с использованием полуколичественной методики пу- снятия спектров поглощения 3,4-бензпирена и с привлечением соответ- ующей аппаратуры, в частности спектрофотометра СФ-4 [3].

Мы поставили перед собой задачу создания полуколичественного ме- да определения 3,4-бензпирена в пробах с использованием одного спект- графа со стеклянной оптикой.Такой метод позволил бы определять со- жание 3,4-бензпирена в любой лаборатории, имеющей спектрограф.

Идея подобного метода заключается в следующем.

Эмиссионный спектральный анализ основан на том, что атомный спектр ждого элемента состоит из большого числа линий различной интенсивно- . При уменьшении содержания элемента в пробе интенсивность линий еньшается и, соответственно, уменьшается число линий, видимых на топластинке. Для каждого элемента можно выбрать ряд линий, которые и уменьшении концентрации элемента исчезают последними. Как вестно, такие линии называются «последними линиями». Изучение х линий в атомных спектрах показало, что «последние линии» предста- ют собой в подавляющем большинстве случаев резонансные линии мов.

Поскольку спектр флуоресценции 3,4-бензпирена в растворе *н*-гексана и температуре жидкого азота состоит из узких линий, напоминающих нии атомных спектров в газах, то можно ожидать, что при уменьшении центрации 3,4-бензпирена в пробе число линий в его спектре будет ньшаться. Таким образом, мы предположили, что можно найти «пос- ние линии» не только для атомного эмиссионного спектра, но и для ктра флуоресценции 3,4-бензпирена в замороженных растворах нормаль- х парафинов. Для проверки высказанного положения были сфотографи- аны спектры люминесценции растворов 3,4-бензпирена в *н*-гексане онцентрациями от 16^{-4} до 10^{-8} гмл$^{-1}$. Интенсивность линий в спектре исит от источника излучения, от чувствительности фотопластинок, от овий проявления, от светосилы спектрографа и других факторов. От- а следует, что «последние линии» будут определяться не только концент- ией элемента в пробе, но и условиями работы. Для того чтобы данными, полученными в одной лаборатории, можно было пользоваться в других лабораториях, необходимо вести работу в стандартных условия

Фотографирование спектров люминесценции нами проводилось н спектрографе ИСП-51. При этом использовались камеры с фокусным ра стоянием 270 мм (линейная дисперсия в области 4000 Å составля 19 Å мм$^{-1}$)и камера УФ-84(линейная дисперсия в этой же области 6,5 Å мм$^{-1}$ Спектры фотографировались на спектральных фотопластинках (тип I чувствительность 16 ед. ГОСТ), а также на аэрофотопленке (чувствител ность 350 ед. ГОСТ). Для возбуждения спектра люминесценции был и пользован универсальный осветитель ОУ-1 с лампой ПРК-2 и с фильтро пропускающим излучение длины волны 3650 Å. Кювета с раствор 3,4-бензпирена в *н*-гексане помещалась в сосуд Дьюара с жидким азото

Изменение числа линий (длины волн в Å) в спектре 3,4-бензпирена, растворенного в *н*-гексане при температуре жидкого азота с изменением концентрации

№ линии	10^{-4} г мл$^{-1}$	10^{-5} г мл$^{-1}$	10^{-6} г мл$^{-1}$	10^{-7} г мл$^{-1}$	10^{-8} г мл$^{-1}$	№ линии	10^{-4} г мл$^{-1}$	10^{-5} г мл$^{-1}$	10^{-6} г мл$^{-1}$	10^{-7} г мл$^{-1}$	10^{-8} г мл$^{-1}$
1	4015	4015	4015	4015	—	12	4165	4165	4165	—	—
2	4020	4020	4020	4020	4020	13	4205	4205	—	—	—
3	4025	4025	4025	4025	4025	14	4208	4208	—	—	—
4	4068	4068	4068	—	—	15	4212	4212	—	—	—
5	4075	4075	4075	4075	—	16	4215	4215	—	—	—
6	4078	4078	4078	4078	—	17	4220	4220	4220	4220	—
7	4125	4125	—	—	—	18	4225	4225	4225	—	—
8	4132	4132	—	—	—	19	4250	4250	4250	4250	425
9	4137	—	—	—	—	20	4255	4255	4255	4255	425
10	4155	—	—	—	—	21	4260	4260	4260	4260	—
11	4160	4160	4160	—	—						

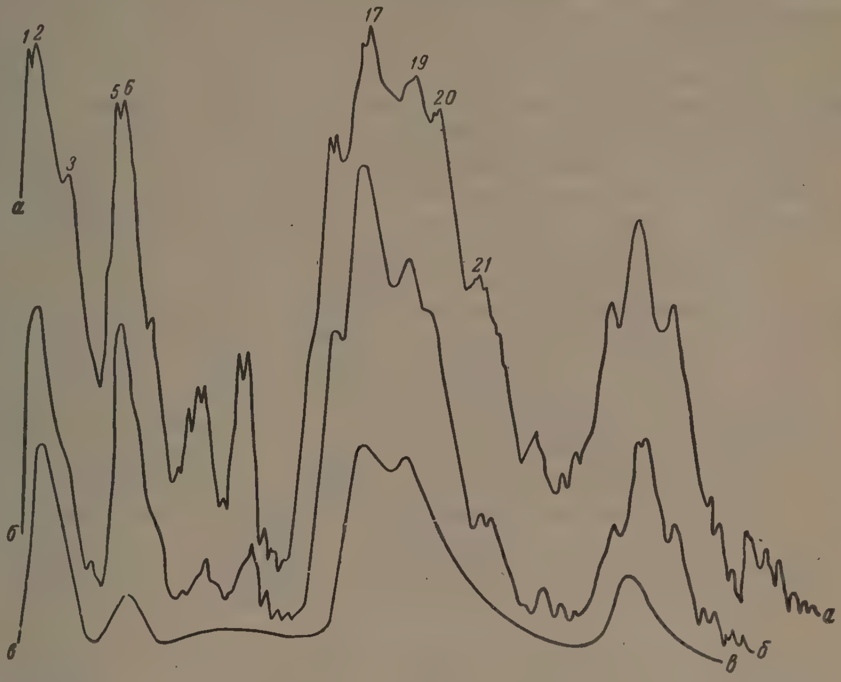
Как мы и ожидали, опыты показали, что с уменьшением концентрац 3,4-бензпирена в пробах число линий в спектре флуоресценции уменьш лось (см. таблицу). Действительно, в области 4000 ÷ 4260 Å имеет 21 линия 3,4-бензпирена при содержании его в пробе в количес 10^{-4} г мл$^{-1}$. При концентрации 10^{-6} г мл$^{-1}$ имеется 13 линий, при 10^{-7} г мл$^{-1}$ 9 линий, а при 10^{-8} г мл$^{-1}$ — только 4 линии: 4020, 4025, 4250 и 4255 Эти линии, по-видимому, и можно для данной области спектра назва «последними линиями». При наших условиях работы появление в спек вышеуказанных четырех линий свидетельствует о том, что в пробе 3 бензпирен содержится в концентрации 10^{-8} г мл$^{-1}$. Из микрофотограм спектра 3,4-бензпирена, растворенного в *н*-гексане, при температу жидкого азота, приведенной на рисунке, видно, что «последними лини ми», как правило, являются наиболее интенсивные линии спектра.

Для практического использования «последних линий» существенно метить, что эти же самые линии при содержании бензпирена 10^{-8} г м в пробе наблюдаются в спектре при использовании вместо камеры УФ камеры с фокусным расстоянием 270 мм. Экспозиции же уменьшаю в этом случае в 9 раз (естественно, что при больших концентрациях 3 бензпирена в пробе при помощи камеры УФ-84 удается получить боль число линий).

Аналогичные результаты нами получены при использовании в честве растворителя *н*-октана. При растворении же 3,4-бензпирена в и октане дискретного спектра не наблюдается.

Метод анализа проб на содержание в них 3,4-бензпирена по «последн линиям» нами был опробован при определении 3,4-бензпирена в промь ленных пробах (определялось содержание 3,4-бензпирена в различных ах электролизного цеха). Результаты были сопоставлены с данными, полученными путем фотометрических измерений, и оказались вполне удов-творительными.

Для выявления вопроса о влиянии температуры на спектр люминесцен-ии 3,4-бензпирена были сняты спектры при комнатной температуре и



Микрофотограммы спектра люминесценции 3,4-бензпирена, растворенного в *н*-гексане: *а* — при —196°; *б* — при —120°, *в* — при + 18°

скольких промежуточных температурах — между температурой замер-ния растворителя и температурой жидкого азота.

Характер наблюдаемых изменений виден из рассмотрения трех микро-тограмм спектров, полученных при температурах +18, —120 и —196° исунок). Спектр 3,4-бензпирена при комнатной температуре состоит из скольких диффузных полос. При понижении температуры наблюдается величение интенсивности полос. При температуре около — 150° полосы чинают распадаться на широкие, часто перекрывающие друг друга нии; при дальнейшем понижении температуры наблюдается сужение ний и увеличение их числа. Число «последних линий» при разных тем-ратурах различно.

Свердловский медицинский институт

Цитированная литература

Шпольский Э. В., Успехи физ. наук, 68, 51 (1959).
Дикун П. П., Доклад на VI Совещании по люминесценции. Ленинград, 17—23 февраля 1953 г.
Дикун П. П., Вопросы онкологии, № 4, 34; № 5, 24 (1955).

Р. Н. НУРМУХАМЕТОВ, Д. Н. ШИГОРИН и Н. С. ДОКУНИХИН

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРОВ ТИОИНДИГО И ЕГО ДВУХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИ 77° К

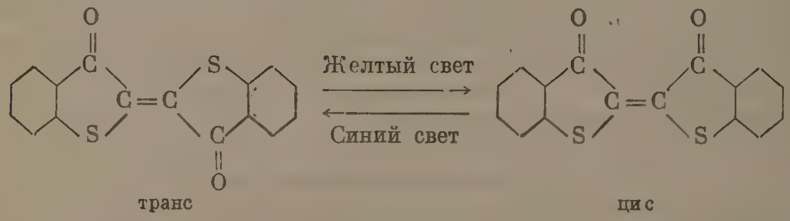
Метод получения спектров люминесценции и длинноволновой полос
поглощения с отчетливой структурой, разработанный Э. В. Шпольски
с сотрудниками на ароматических углеводородах [1], был нами распр
странен на соединения, содержащие гетеро-атомы. В таких молекула
встречаются два типа перехода: $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$. М. Каша, проанализи
ровав имевшийся к тому времени материал, отметил, как одну из особе
ностей, более диффузный, размытый вид спектра, связанного с $n \rightarrow \pi$
электронным переходом, по сравнению со спектром $\pi \rightarrow \pi$-перехода [2

Изученные спектры люминесценции растворов антрахинона и е
различных производных при 77 °К [3], обусловленные $n \rightarrow \pi^*$-переходо
дали хорошую квазилинейчуюат структуру, что указывает на необяз
тельность отмеченной М. Каша особенности. В настоящем сообщени
содержатся данные по исследованию спектров тиоиндиго, 5,5′-димети
тиоиндиго и 6,6′-диэтокситиоиндиго, которые обнаружили некоторую ра
творимость в *н*-углеводородах.

Замороженные при 77°К растворы этих соединений дали спектры с о
четливой вибрационной структурой, которая постепенно размывала
в ряду растворителей от гексана к нонану. Для тиоиндиго в *н*-гекса
получен также структурный спектр поглощения. Сравнительная просто
спектра позволяет интерпретировать его при помощи трех частот: 22
480, 1540 см$^{-1}$ в испускании и 220, 480, 1500 см$^{-1}$ в поглощении.

Наиболее характерна в спектре частота 1540 см$^{-1}$, которая близка
значению к частоте $>C=C<$-группы 1535 см$^{-1}$, проявляющейся в спе
тре испускания стильбена [4]. Частота CO-группы в молекуле тиоинди
по данным инфракрасных спектров [5], равная 1650 см$^{-1}$, в электронн
спектре не проявляется. Наблюдаемый спектр следует приписать перехо
π-электрона в $>C=C<$-группе. Таким образом, хотя в молекуле тиои
диго содержится 4 гетероатома, длинноволновая полоса поглощения
испускание обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$-переходом, а не $n \rightarrow \pi^*$, как это обыч
имеет место [6].

В работе [7] были изучены спектры бензольных растворов тиоинди
и его производных. При этом была спектроскопически обнаружена фотоиз
меризация молекулы тиоиндиго:



Структурные спектры позволяют глубже понять процесс транс-ци
фотоизомеризации. Энергия возбуждения локализована в функциальн
группе $>C=C<$, что приводит не только к разрыхлению второй свя
этой группы, но и к большой вероятности передачи энергии возбужден
крутильному колебанию, способствующему фотоизомеризации. В той
работе [6] отмечено отсутствие свечения тиоиндиго в спиртовых раствор
и целлофановой пленке. Тушение объяснялось наличием межмолекуля
ных Н-мостиков.

Спиртовый раствор, почти не светящийся при комнатной температуре, обнаруживает при замораживании до 77°К спектр испускания, хотя и размытый, но по положению совпадающий со спектрами *н*-углеводородных растворов.

Аналогичное поведение спиртовых и нейтральных растворов указывает на то, что дезактивация молекул в спирте не определяется лишь Н-мостиками. В целлофановой пленке тиоиндиго уже при комнатной температуре обнаруживает слабое свечение, которое не усиливается при охлаждении. Спектр в целлофане сдвинут в красную сторону по сравнению с растворами. Исследование различного влияния сред с возможными межмолекулярными водородными связями представляет самостоятельный интерес. Более подробные описания и анализ спектров приведены в работе [8].

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Цитированная литература

1. Шпольский Э. В., Успехи физ. наук, 68, 51 (1959); Шпольский Э. В., Ильина А. А., Климова А. А., Докл. АН СССР, 87, 935 (1952).
2. Kasha M., Disc. of the Faraday Soc., Sept., s. 14, 1950.
3. Шигорин Д. Н., Щеглова Н. А., Нурмухаметов Р. Н., Докунихин Н. С., Докл. АН СССР, 120, 1242 (1958).
4. Hausser K. W., Kuhn R., Kuhn E., Z. phys. Chem. B, 29, 417 (1935).
5. Шигорин Д. Н., Докунихин Н. С., Грибова А. Е., Ж. физ. химии, 29, 867 (1955).
6. Reid, J. Chem. Phys., 21, 1906 (1953).
7. Rogers D. A., Margere J. D., Wyman G. M., J. Amer. Chem. Soc., 79, 2464(1957).
8. Нурмухаметов Р. Н., Шигорин Д. Н., Докунихин Н. С., Ж. физ. химии, 34 (1960).

Л. Г. ПИКУЛИК и А. Н. СЕВЧЕНКО

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ ФТАЛИМИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Повышение температуры среды обычно приводит к падению выхода флуоресценции. Это связано с увеличением вероятности безызлучательных переходов, зависящих от колебательной энергии молекулы. Безызлучательная дезактивация возбужденного состояния может происходить и по другим причинам. В работах [1, 2] показано, что у некоторых фталимидов значения квантового выхода в различных растворителях при 20° закономерно связаны с положением спектров флуоресценции. В этих случаях определяющую роль в тушении флуоресценции играет взаимное расположение основного и возбужденного энергетических уровней.

Зависимость квантового выхода от частоты максимума спектра испускания может иметь две ветви: восходящую с увеличением частоты и нисходящую при дальнейшем возрастании частоты (рис. 1). Для веществ, подчиняющихся этой закономерности, при перемене растворителя вместе со смещением спектра флуоресценции происходит соответствующее изменение квантового выхода. Смещение спектров флуоресценции наблюдается и при изменении температуры раствора [3—5]. В этих случаях также следует ожидать изменения вероятности безызлучательных переходов, связанных с положением спектра.

Сдвиг спектров при нагревании раствора происходит в коротковолновую сторону [3, 5], т. е. частота максимума спектра флуоресценции увеличивается. Учитывая это обстоятельство, для веществ с описываемой зависимостью $B_{кв} = f(\nu_{\max}^{фл})$ можно предсказать характер изменения выхода, сопровождающего температурное смещение спектров. Как следует из рис. 1, большему значению частоты в области 16500 ÷ 20200 см$^{-1}$ (восходящая ветвь) соответствует большее значение выхода; в то же время для области 20200 ÷ 24000 см$^{-1}$ (нисходящая ветвь) увеличение $\nu_{\max}^{фл}$ сохраняет значение выхода или приведет к его падению. Следовательно, для тех растворителей, в которых максимумы спектральных полос фталимидов при 20° находятся в области восходящей ветви, коротковолновое температурное смещение спектров должно привести к возрастанию выхода. Для растворителей нисходящей ветви такое же смещение спектров в отдельных случаях может сопровождаться постоянным значением выхода, но в основном оно приводит к уменьшению выхода.

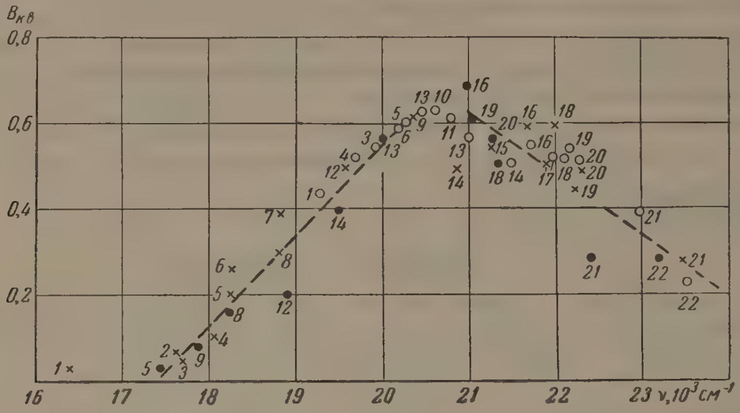


Рис. 1. Зависимость квантового выхода флуоресценции фталимидов от частоты максимума спектра флуоресценции в различных растворителях при 20°С: *1* — вода, *2* —глицерин, *3* — уксусная кислота, *4* — масляная кислота, *5* — метиловый спирт, *6* — этиловый спирт, *7* — циклогексанол, *8* — нониловая кислота, *9* — бутиловый спирт, *10* — изобутиловый спирт, *11* — изопропиловый спирт, *12* — уксусно-этиловый эфир, *13* — пиридин, *14* — ацетон, *15* — хлороформ, *16* — диоксан, *17* — анизол, *18* — диэтиловый эфир, *19* — хлорбензол, *29* — бензол, *21* — четыреххлористый углерод, *22* — *н*-гексан. Крестики — 4-амино-*N*-метилфталимид, черные точки — 4-метиламино-*N*-метилфталимид, светлые точки — 3-амино-*N*-метилфталимид

Следует подчеркнуть, что указанные соображения об изменении выхода, сопровождающем температурное смещение спектров, не учитывают обычного температурного тушения флуоресценции. Это тушение, вообще говоря, может полностью подавить предполагаемый эффект возрастания выхода.

В данной работе исследованы температурные зависимости выхода флуоресценции * некоторых фталимидов в высококипящих растворителях. В этих растворителях наблюдалось значительное смещение спектральных полос при повышении температуры [5].

Спектры флуоресценции, а также температурные зависимости относительного квантового выхода исследовались на фотоэлектрической установке, собранной на основе монохроматора УМ-2. Измерение поглощательной способности растворов проводилось на спектрофотометре СФ-4.

На рис. 2 представлены спектры флуоресценции 4-диметиламино-*N*-метилфталимида в разных средах при различных температурах. Площадь, охватываемая контуром спектральной кривой, определяет относительное

---

* В измерениях принимал участие студент Л. Володько.

исло испущенных квантов. Как видно из рисунка, для раствора в бензи-
ловом спирте и циклогексаноле при повышении температуры она значи-
тельно возрастает. Если учесть, что поглощательная способность раствора
изменяется только на 10 ÷ 15%, то возрастание интенсивности испуска-
ния свидетельствует об увеличении квантового выхода. Для раствора
этого фталимида в диметилфталате по-
вышение температуры приводит к паде-
нию квантового выхода. Следует отме-
тить, что в этом случае спектры флуо-
ресценции при 20° сдвинуты в корот-
коволновую область по сравнению со
пектрами в бензиловом спирте и цик-
логексаноле.

На рис. 3, *а* приведены температур-
ные зависимости квантового выхода флу-
оресценции 4-амино-*N*-метилфталимида.
Как видно из рисунка, для бензило-
ого спирта, гликоля и циклогексанола
аблюдается возрастание выхода при
повышении температуры. Для раствора
диметилфталате происходит темпера-
урное тушение флуоресценции. Темпе-
атурное тушение наблюдалось качест-
енно также в вазелиновом масле, аце-
оуксусном эфире, этиловом эфире бен-
ойной кислоты, т. е. в тех растворите-
ях, у которых максимумы полос флу-
ресценции находятся в области 20200 ÷
-24000 см$^{-1}$. Аналогичный характер тем-
ературного изменения квантового вы-
ода в указанных средах был обнару-
ен у 4-аминофталимида.

В литературе описаны случаи воз-
астания квантового выхода при повы-
ении температуры [6]. Это явление
аблюдалось для концентрированных
астворов красителей и связано с раз-
ушением нелюминесцирующих ассоци-
тов. В нашем случае изменение концен-
рации раствора 4-амино-*N*-метилфтал-
мида в циклогексаноле в пределах $10^{-5} \div 10^{-3}$ моль л$^{-1}$ не приводит
заметному изменению температурных зависимостей выхода, что поз-
оляет предполагать отсутствие концентрационных эффектов. Кроме
го, можно было бы допустить, что возрастание выхода фталимидов про-
вляется в определенных растворителях и связано с какими-то «специ-
ическими» свойствами растворителя, усиливающими флуоресценцию
и повышении температуры. Эта гипотеза опровергается температур-
й зависимостью выхода 3,6-диацетиламино-*N*-метилфталимида в бен-
ловом спирте. У данного вещества не наблюдается зависимости
кв от $\nu_{\max}^{\text{фл}}$, описываемой кривой рис. 1; поэтому не должно происходить
зрастание выхода при повышении температуры, что и подтвержда-
ся экспериментально.

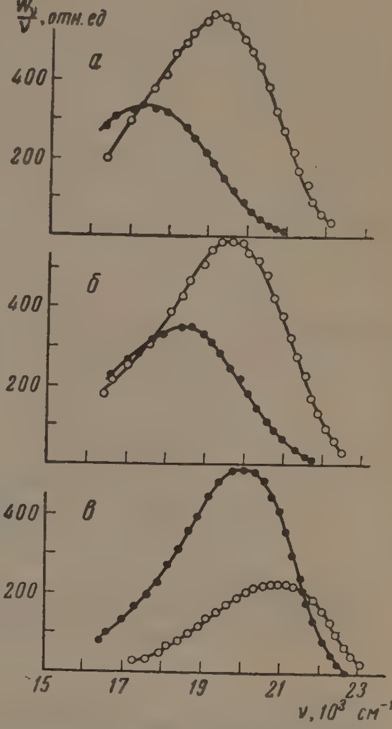


Рис. 2. Зависимость спектра флуоресценции 4-диметиламино-*N*-метилфталимида от температуры в различных растворителях: *а* — бензиловый спирт; *б* — циклогексанол; *в* — диметилфталат; черные точки — $t = 20°$; светлые точки — t = 160°, 150° и 170° (для *а*, *б* и *в* соответственно)

Рассматриваемые температурные изменения квантового выхода легко
ъяснить, исходя из зависимости $B_{\text{кв}} = f(\nu_{\max}^{\text{фл}})$. Возрастание выхода при
вышении температуры среды сопровождается значительным смещением
ектров. Согласно зависимости $B_{\text{кв}} = f(\nu_{\max}^{\text{фл}})$ большему значению $\nu_{\max}^{\text{фл}}$
пределах восходящей ветви должно соответствовать большее значение

выхода. У 4-амино-N-метилфталимида в циклогексаноле при 20° $\nu_{\max}^{\text{фл}} = 18800$ см$^{-1}$ выход равен примерно 40%. При максимуме спектра флуоресценции $\nu_{\max}^{\text{фл}} = 20200$ см$^{-1}$ выход должен быть около 60%. При повышении температуры циклогексанола до 150° спектр флуоресценции смещается примерно на 1400 см$^{-1}$ ($\nu_{\max}^{\text{фл}} = 20200$ см$^{-1}$), а выход, как види из рисунка 3, *а*, увеличивается в полтора раза, т. е. действительно равен 60%. Таким образом, связь между выходом и спектром проявилас и в тех случаях, когда смещение спектра вызвано не переменной растворителя, а изменением температуры. Это оказалось возможным по то причине, что обычное температурное тушение в рассматриваемом случа практически отсутствует.

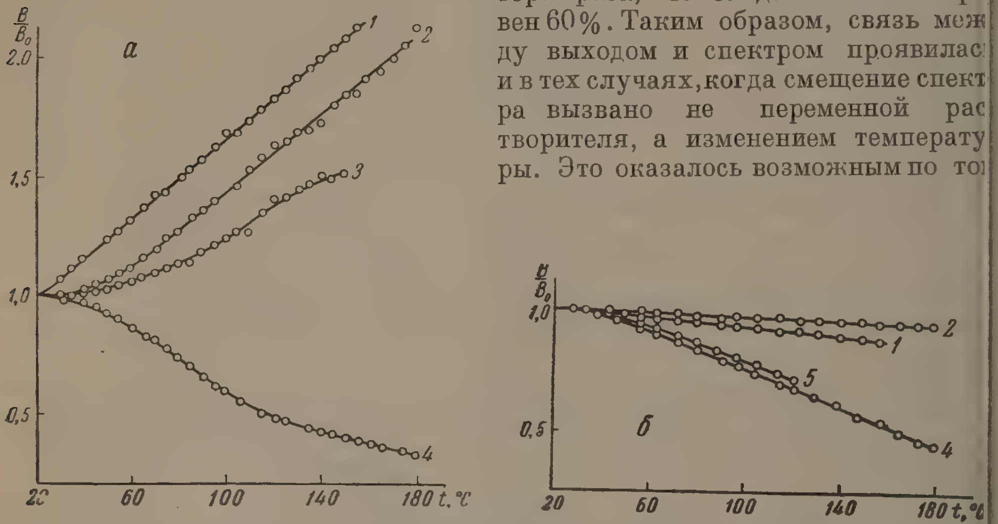


Рис. 3. Зависимость относительного квантового выхода 4-амино-N-метилфталимида (и 3-аминофталимида (*б*) от температуры в различных растворителях: *1* — бензиловы спирт, *2* — гликоль, *3* — циклогексанол, *4* — диметилфталат, *5* — пирен

Следует также отметить, что степень возрастания выхода при повышении температуры уменьшается по мере смещения частоты максимум спектра флуоресценции при 20° в сторону бо́льших частот (для 4-амино-N-метилфталимида в бензиловом спирте $\nu_{\max}^{\text{фл}} = 18200$ см$^{-1}$; в гликоле — 18500 см$^{-1}$; в циклогексаноле — 18800 см$^{-1}$; в диметилфталате — 21400 см$^{-1}$)

Для 3-амино-N-метилфталимида и 4-амино-N-метилфталимида зависимости $B_{\text{кв}} = f(\nu_{\max}^{\text{фл}})$ несколько различны (рис. 1). У первого веществ возрастание выхода при смещении $\nu_{\max}^{\text{фл}}$ в область больших частот относительно невелико, смещение сцектра при повышении температуры слабее, чем у 4-производных [5]; поэтому увеличение выхода менее вероятно. На рис. 3,*б* представлены температурные зависимости выход 3-аминофталимида *. Как видно из рисунка, у этого вещества не обнаруживается температурного возгорания флуоресценции. Однако нетрудн убедиться, что характер температурного тушения закономерно изменяется параллельно со сдвигом $\nu_{\max}^{\text{фл}}$ в коротковолновую область. У 3-аминофталимида в бензиловом спирте, гликоле и циклогексаноле максимум спектра флуоресценции при 20° находятся в области $20000 \div 20400$ см$^{-}$ В этих растворителях наблюдается относительная устойчивость выход при повышении температуры. Для растворов 3-аминофталимида в диметилфталате и пинене при $\nu_{\max}^{\text{фл}} = 21100$ см$^{-1}$ и $\nu_{\max}^{\text{фл}} = 22000$ см$^{-1}$, соответственно, тушение флуоресценции выражено значительнее.

Для получения дополнительных сведений о характере температурно тушения флуоресценции растворов фталимидов были измерены длител ности возбужденного состояния как при комнатной, так и при высоких температурах. Полученные данные сведены в таблицу и сопоставлены с изменением квантового выхода в аналогичных условиях.

---

* В равных условиях выходы 3-аминофталимида и 3-амино-N-метилфталимида в пределах ошибки опыта совпадают.

Как следует из таблицы, относительное изменение выхода сопровождается соответственным изменением длительности возбужденного состояния. Таким образом, с точностью до расхождения значений B/B_0 и τ/τ_0, которые находятся в пределах ошибки опыта, можно говорить, что исследованные процессы тушения, а также и разгорания флуоресценции не связаны с изменением неактивного поглощения. По классификации Вавилова мы имеем дело с тушением второго рода [7, 8]. Это является дополнительным подтверждением существования закономерной связи между выходом и спектрами флуоресценции, точнее — между выходом и взаимным расположением потенциальных кривых основного и возбужденного состояния.

Растворитель	4-амино-*N*-метилфталимид		3-аминофталимид	
	B/B_0	τ/τ_0	B/B_0	τ/τ_0
Бензиловый спирт	2,15	1,9	0,88	0,88
Гликоль	1,98	1,67	0,9	0,99
Циклогексанол	1,5	1,7	0,95	0,95
Диметилфталат	0,35	0,36	0,45	0,54

В заключение приносим искреннюю благодарность В. В. Зелинскому за ценные замечания, а также А. М. Бонч-Бруевичу и Г. А. Тищенко за предоставленную возможность проведения флуорометрических измерений.

Институт физики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Зелинский В. В., Емец Н. П., Колобков В. П., Пикулик Л. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 507 (1956).
2. Зелинский В. В., Колобков В. П., Пикулик Л. Г., Оптика и спектроскопия, **1**, 161 (1956).
3. Пикулик Л. Г., Оптика и спектроскопия, **2**, 676 (1957).
4. Зелинский В. В., Колобков В. П., Красницкая Н. Д., Оптика и спектроскопия, **6**, 417 (1959).
5. Пикулик Л. Г., Соломаха М. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1931 (1958).
6. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.—ГИТТЛ, 1951.
7. Вавилов С. И., Докл. АН СССР, **3**, 271 (1936).
8. Вавилов С. И., Севченко А. Н., Докл. АН СССР, **3**, 277 (1936).

М. Н. АЛЕНЦЕВ и Л. А. ПАХОМЫЧЕВА

К ВОПРОСУ О СВЯЗИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Наиболее характерной особенностью люминесценции сложных молекул в растворах служит неизменность спектра их люминесценции, в котором относительное распределение энергии по частотам практически не зависит от способа возбуждения. Это обстоятельство позволяет утверждать, что в подобных веществах к моменту испускания света люминесценции успевает установиться некоторое стандартное распределение молекул по колебательным уровням возбужденного электронного состояния.

Исходя из предположения о том, что это распределение представляет собой равновесное распределение, определяемое температурой среды, Степанов в 1957 г. [1] получил следующее соотношение между спектрами поглощения и люминесценции сложных молекул:

$$\frac{E_\nu}{\varkappa_\nu} = D\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{1}$$

После опубликования работы Степанова это соотношение подвергалось неоднократной экспериментальной проверке [2—4]. Экспериментальные данные по спектрам поглощения и люминесценции обрабатывались следующим образом [2]. Если прологарифмировать выражение (1) и произвести соответствующие перестановки, то отбрасывая член, не зависящий от ν, получим

$$3\ln\nu - \ln\frac{E_\nu}{\varkappa_\nu} = \frac{h}{kT}\nu. \tag{2}$$

Выражение, стоящее в левой части, которое мы обозначим F_ν, в случае выполнения (1) должно быть линейной функцией от ν, а из наклона прямой на соответствующем графике может быть вычислена температура.

Однако было обнаружено, что температура T_1, вычисленная таким образом, во многих случаях оказалась выше температуры опыта T даже в случае веществ в конденсированной фазе (жидкие растворы). Предположение о том, что возбужденные молекулы в растворах не успевают прийти в тепловое равновесие со средой, представляется крайне маловероятным.

Поэтому мы решили на примере какого-либо люминесцирущего вещества проанализировать экспериментальные условия, в которых производятся соответствущие измерения, чтобы можно было прийти к определенному выводу о степени реальности расхождения между T_1 и T.

В качестве объекта исследования были выбраны водные растворы эритрозина. Такой выбор был вызван тем, что для эритрозина, по старым данным [2], получилось наибольшее расхождение между T_1 и T. Кроме того, малый выход люминесценции водного раствора эритрозина позволял не учитывать вторичную люминесценцию при учете реабсорбции света люминесценции. Концентрации растворов были небольшие, порядка 10^{-6} моль л$^{-1}$, чтобы избегнуть осложнений, вызываемых ассоциацией.

Предварительные опыты показали, что получение воспроизводимых результатов с эритрозином крайне затруднительно. В зависимости от способа получения раствора (из концентрированного разбавлением или прямым растворением до нужной концентрации), времени его сохранения до измерений, нахождения его на свету или в темноте, получались несколько различные результаты, причем T_1 всегда оказывалась больше T.

В особенности неудобно было быстрое выцветание при освещении. Ввиду малого выхода люминесценции водного раствора эритрозина спектры люминесценции измерялись в установке с вудовским эллиптическим осветителем (применяемым при фотографировании комбинационного рассеяния). В этих условиях освещение было настолько сильным, что за 1 час поглощение раствора падало в несколько раз. Поэтому в дальнейшем все измерения производились с раствором, заменяемым через каждые несколько минут свежим.

Было замечено, что в спектре поглощения растворов, по мере их стояния, появляется дополнительное небольшое поглощение, особенно сильно искажающее спектр поглощения в области малого поглощения. Это, конечно, могло быть причиной получающихся расхождений между T_1 и T. Однако и в случае свежеприготовленного водного раствора это расхождение остается (рис. 1, *а*): $T_1 = 380°\text{K}$, $T = 293°\text{K}$.

Это обстоятельство привело к предположению, что молекулярный состав водного раствора эритрозина неоднороден. В пользу такого предположения свидетельствует и то, что спектры поглощения и люминесценции имеют значительную ширину.

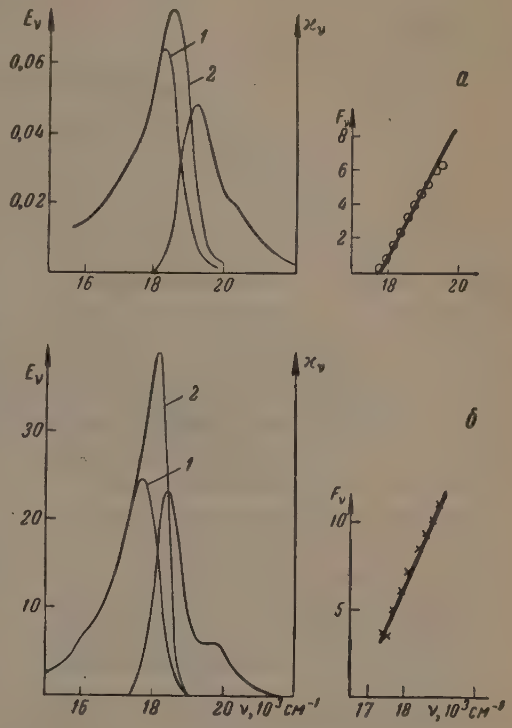


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции растворов эритрозина: *а* — в воде ($T = 293°$ K, $T_1 = 380°$ K); *б* — в ацетоне ($T = 293°$ K, $T_1 = 305°$ K); *1* — без учета реабсорбции, *2* — с учетом реабсорбции

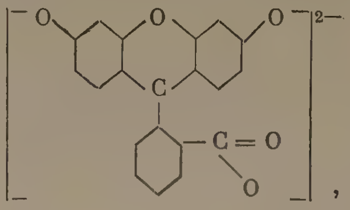
Более узкие спектры получались в растворе эритрозина в ацетоне (рис. 1, *б*). Одновременное вычисление температуры T_1, по (2), дало значение $T_1 = 305$ °K, практически совпадающее с температурой опыта $T = 293°\text{K}$.

Эти наблюдения наводят на мысль, что в тех случаях, когда на опыте получается расхождение между T_1 и T, мы имеем дело не с однородным раствором, а со смесью молекул, несколько различающихся по своим оптическим свойствам.

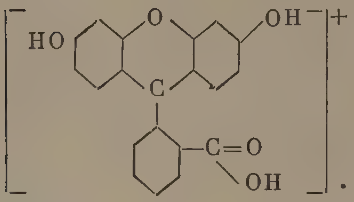
Легко видеть, что это приводит к кажущемуся увеличению T_1. На рис. 2 представлены спектры поглощения и люминесценции, изображенные гауссовыми кривыми *I*, параметры которых и расстояние между максимумами спектров поглощения и люминесценции подобраны так, чтобы вычисляемая по (2) температура равнялась $\approx 300°\text{K}$.

Добавка дополнительного неактивного поглощения или дополнительной люминесценции (спектры *II* на рис. 2, *а* и *б*, соответственно) приводит к тому, что наблюдаемые спектры искажаются (пунктирные кривые *III*), наклон прямой F_ν в функции ν становится меньше (прямые *2*, по сравнению с *1*, в верхней части рис. 2) и вычисляемое по (2) значение T_1 оказывается выше T.

Роль неоднородности состава молекул особенно наглядно проявляется в дополнительных опытах с растворами флуоресцеина. Известно [5], что в щелочной среде молекулы флуоресцеина имеют вид



а в кислой



В промежуточной области можно было ожидать появления промежуточных молекул с постепенной потерей атомов H.

Измерения спектров поглощения и люминесценции растворов флуоресцеина при разных pH дали результаты, представленные на рис. 3.

Как видно из полученных данных, в крайних случаях, когда можно ожидать, что имеются молекулы только одного сорта, T_1 оказывается равным T. В области же, где можно предполагать неоднородный состав молекул, наблюдается и превышение T_1 над T.

Изложенные результаты дают основание предполагать, что и во всех других случаях люминесцирующих веществ в конденсированной фазе, когда вычисляемая по соотношению (2) температура T_1 оказы-

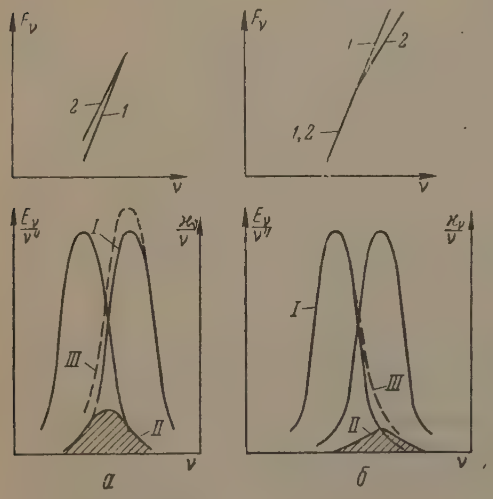


Рис. 2

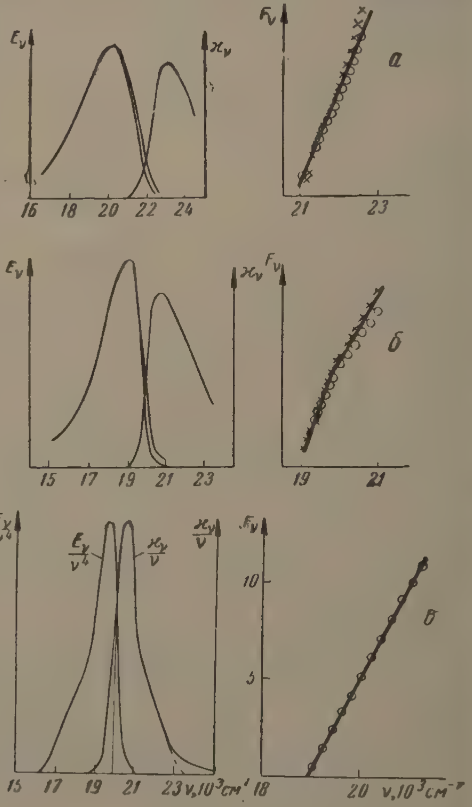


Рис. 3

Рис. 2. Влияние дополнительного неактивного поглощения (*а*) и дополнительной люминесценции (*б*) на наклон кривой F_ν

Рис. 3. Спектры поглощения и люминесценции растворов флуоресцеина: *а* — в серной кислоте ($T = 293°$ K, $T_1 = 308°$ K); *б* — в воде ($T = 293°$ K, $T_1 = 293°$ K, $T_1' = 400°$ K); *в* — в 1% водном растворе NaOH ($T = 293°$ K, $T_1 = 305°$ K)

ается превышающей температуру опыта T, мы имеем дело с неоднородым составом люминесцирующих молекул. Установление же равновесого распределения возбужденных молекул по колебательным уровням сегда имеет место и соответствует температуре среды.

Можно рассматривать полученные результаты и под другим углом зреия. Наличие отклонений T_1 от T свидетельствует о неоднородном сотаве изучаемого люминесцирующего вещества.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

. Степанов Б. И., Докл. АН СССР, **112**, 839 (1957).
. Аленцев М. Н., Оптика и спектроскопия, **6**, 690 (1959).
. Степанов Б. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1367 (1958).
. Аленцев М. Н., Пахомычева Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1947 (1958).
. Теренин А. Н., Фотохимия красителей, стр. 24.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1947.

А. В. СОЛОВЬЕВ

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ПРИМЕСИ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИМЕСЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Обнаружено, что различного рода деформации молекулярных кристалов приводят к изменению спектров этих кристаллов [1, 2].

Молекулы примеси, при их внедрении в кристалл, искажают его реетку в связи с тем, что размеры молекул примеси отличаются от размеров олекул кристалла. Следует ожидать, что различные молекулы примеси одном и том же кристалле будут в различной степени искажать его ристаллическую решетку; при увеличении концентрации примеси эти искажения должны возрастать, что должно сказаться в спектре примеси.

Для проверки этих предположений исследовались спектры примеси афтацена в кристалле дибензила при 20°К, когда в этот кристалл дополительно вводилась примесь толана. Концентрация нафтацена в кристалле ибензила оставалась неизменной. Концентрация толана увеличивалась каждом следующем образце. Как известно, поглощение нафтацена и олана лежит в разных областях спектра [3, 4].

Изменения вида спектров приведены на рис. 1 и 2. При некоторой онцентрации толана полосы в спектрах нафтацена размываются, малонтенсивные линии перестают быть видными и при дальнейшем возрастаии концентрации толана образуются совершенно нового вида полосы, оляризованные подобно полосам спектра нафтацена в кристалле толана; днако они сильно размыты и смещены на 60 см$^{-1}$ в сторону бóльших частот.

Подобного рода изменения в спектре нафтацена в дибензиле наблюдаются, если в кристалл дополнительно вносить примесь стильбена. В этом лучае можно одновременно наблюдать два вида полос. В спектре люминесенции имеются полосы, резонансно совпадающие с ними [5].

Спектры люминесценции во всех случаях повторяют все те изменения, оторые происходят в спектрах поглощения (рис. 2). При небольших онцентрациях стильбена заметно усиление поглощения крайней полосы спектре нафтацена, при дальнейшем росте концентрации стильбена пооса ослабляется; соответственно ослабляется целая серия полос, распооженных от этой крайней полосы через колебательные интервалы, свойтвенные молекулам примеси нафтацена [5].

Если предположить, что указанные изменения в спектре нафтацена при малых концентрациях дополнительной примеси толана связаны с непосредственным взаимодействием этих примесей, то следовало бы ожидать в спектрах нафтацена в толане при введении дополнительной примеси дибензила более резкого строения полос в этом спектре, подобное тому, какое имеет спектр нафтацена в кристалле дибензила; однако этого не наблюдается (рис. 1, *е*, *ж*).

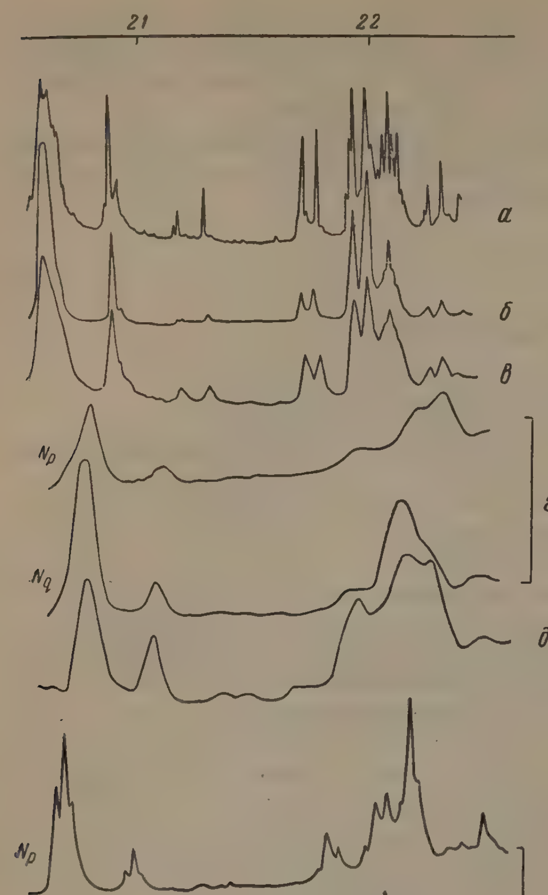
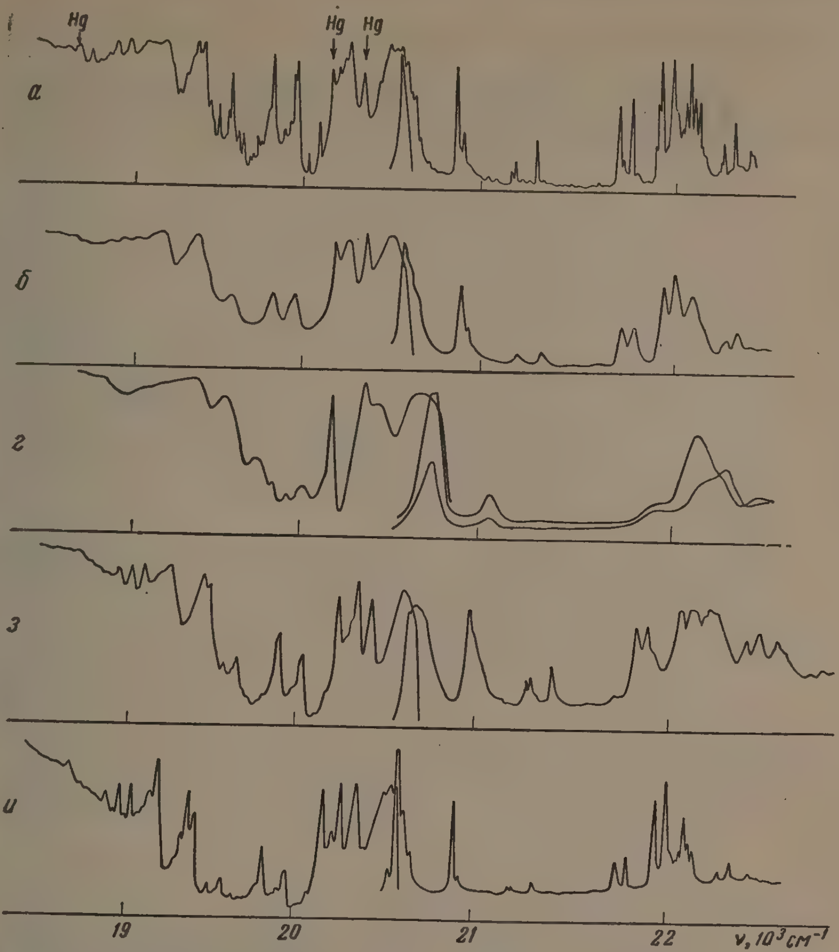


Рис. 1. Микрофотограммы спектров поглощения: *а* — нафтацена в кристалле дибензила; *б*—*д* — то же, с дополнительной примесью толана (концентрация нафтацена не изменялась, концентрация толана возрастала от *б* к *д*); *е* — нафтацена в кристалле толана; *ж* — то же, с дополнительной примесью дибензила. Спектры получены в поляризованном свете вдоль осей N_p и N_q кристаллов дибензила и толана при температуре 20°К. В случаях *а*, *б*, *в* и *д* кривые почернения для двух компонент поляризации имеют одинаковую форму, поэтому на рисунке приведена кривая для одной компоненты; в случаях *г*, *е* и *ж* форма кривых почернения для двух поляризаций различна

Четкие и резкие полосы в спектре примеси нафтацена в кристалле дибензила связаны с кристаллической структурой растворителя, а те изменения, которые наблюдаются в нем при небольших концентрациях дополнительной примеси, связаны с искажениями кристаллической решетки растворителя. Если это так, то следует ожидать одинакового характера изменения спектра, независимо от природы дополнительно вводимой примеси. Действительно, введение в кристалл дибензила вместо толана и стильбена парадитолила приводит к аналогичным изменениям в его спектре (рис. 2, *з*). Кроме того, эти изменения подобны тем, какие наблюдаются в спектрах молекулярных кристаллов при их неоднородных механических деформациях: полосы в спектре становятся размытыми [1, 2].

Новые полосы, появляющиеся при больших концентрациях дополнительной примеси, очевидно, связаны с непосредственным взаимодействием между молекулами примеси. Изменения, наблюдаемые в спектрах примесей



ис. 2. Микрофотограмма спектров люминесценции и поглощения: *и* — нафтацена кристалле дибензила; *з* — то же, с дополнительной примесью парадитоллила , *б* и *г* — см. рис. 1). Резонансно совпадающие полосы в спектре поглощения и люми-
есценции совмещены. Люминесценция возбуждалась светом лампы СВДШ-1000 (линии возбуждения обозначены Hg)

ри их большой концентрации, также, по-видимому, связаны с подобными заимодействиями (сравн., например, спектры стильбена в кристалле олана при большой концентрации [4], нафтацена в кристалле стильбена 5], антрацена в кристалле дифенила [7]). При этом может играть роль то бстоятельство, что молекулы примеси могут быть распределены в кри-
талле не равномерно, а группами. Например, для примеси стильбена кристалле дибензила это подтверждено рентгеноструктурными исследованиями [8].

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

Броуде В. Л., Пахомова О. С., Прихотько А. Ф., Оптика и спектроскопия, 2, 323 (1957).
Броуде В. Л., Еременко В. В., Медведев В. С., Пахомова О. С., Прихотько А. Ф., Укр. фіз. ж., 3, 232 (1958).
Прихотько А. Ф., Соловьев А. В., Укр. фіз. ж., 4, 92 (1959).
Прихотько А. Ф., Шпак М. Т., Оптика и спектроскопия, 4, 17, 30 (1958).
Соловьев А. В., Оптика и спектроскопия, 4, 258 (1959).
Прихотько А. Ф., Соловьев А. В., Укр. фіз. ж., 4, 229 (1959).
Соловьев А. В., Укр. фіз. ж. 5 (1960).
Китайгородский А. И., Кристаллография, 2, 456 (1957).

В. И. ГРИБКОВ, Н. Д. ЖЕВАНДРОВ и Ш. Д. ХАН-МАГОМЕТОВА

ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ В РАЗНЫХ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

В этой работе продолжено исследование роли свободных и локализованных экситонов в люминесценции молекулярных кристаллов поляризационными методами, начатое раньше [1, 2]. В [2] было обнаружено резкое изменение поляризации на коротковолновом краю спектра люминесценции монокристалла стильбена для наблюдения перпендикулярно плоскости *ab* кристалла. Это изменение поляризации интерпретировалось в связи со свечением свободных экситонов, поляризованным по оси *b* и составляющим менее 10% общей интенсивности люминесценции. Этот результат представляется интересным и существенным. Ввиду этого нами произведено подробное изучение указанного явления с учетом возможных осложняющих его факторов.

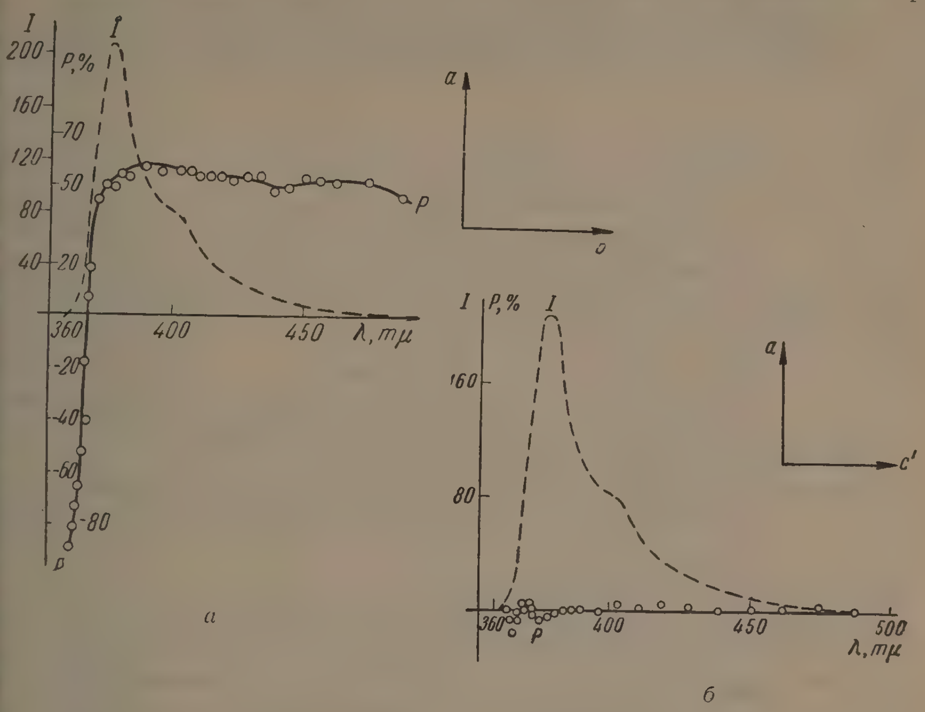
Для исследования применялась прежняя спектро-поляриметрическая фотоэлектрическая установка [2]. Прежде всего была измерена спектральная зависимость поляризации люминесценции при возбуждении $\lambda = 365$ mμ для кристаллов стильбена, вырезанных по разным кристаллографическим плоскостям. Результаты приведены на рис. 1. Поляризация в длинноволновой области спектра во всех случаях примерно постоянна и соответствует свечению локализованных экситонов [1, 2]. Резкие же изменения поляризации на коротковолновом краю спектра соответствуют, как это ясно из сравнения результатов для разных ориентаций кристаллов, свечению, поляризованному по оси *b*, которое обусловлено свободными экситонами.

Однако возникает опасение, не вызван ли (или искажен) наблюдаемый эффект влиянием дихроизма кристаллов.

Прежде всего к коротковолновой части люминесценции мог примешиваться возбуждающий свет. Прямой возбуждающий свет в щель монохроматора не попадал, что было проверено контрольными опытами, но мог попадать свет, рассеянный на поверхности кристалла. Возбуждение производилось естественным светом, но он мог частично поляризоваться вследствие дихроизма кристалла.

Мы промерили спектры дихроизма исследовавшихся кристаллических пластинок стильбена. Они приведены на рис. 2. Поглощение в области совпадающей с коротковолновой частью спектра люминесценции, примерно одинаково для света, поляризованного по осям *a* и *c*′, и меньше для *b*. Поэтому дихроизм обязательно надо учитывать. Для того чтобы проверить, как может влиять примесь возбуждиющего света, были проделаны следующие опыты: во-первых, производилась измерения кристаллов разной толщины (с изменением в 10 и более раз); оказалось, что толщина кристалла не влияет на зависимость поляризации отдлины волны люминесценции, во-вторых, производилось возбуждение светом, линейно-поляризованным в направлении, перпендикулярном к оси *b* кристалла (т. е. поляроидом заранее гасилась та компонента возбуждающего света, котора может преимущественно пройти сквозь кристалл). Спектральная зависимость поляризации и при этом не меняется (см. рис. 1, *в*, кривая *2*). Эти опыты показывают, что эффект не может быть обусловлен примесью возбуждающего света. Чтобы еще надежнее в этом убедиться, мы провели опыты с коротковолновым возбуждением (302 и 254 mμ), причем контрольными опытами с нефлуоресцирующей матовой кварцевой пластинкой убедились в полном отсутствии примеси возбуждающего света в области спектр люминесценции. Эти измерения довольно трудны (мала интенсивност возбуждения), однако чувствительность нашей установки все же позволил

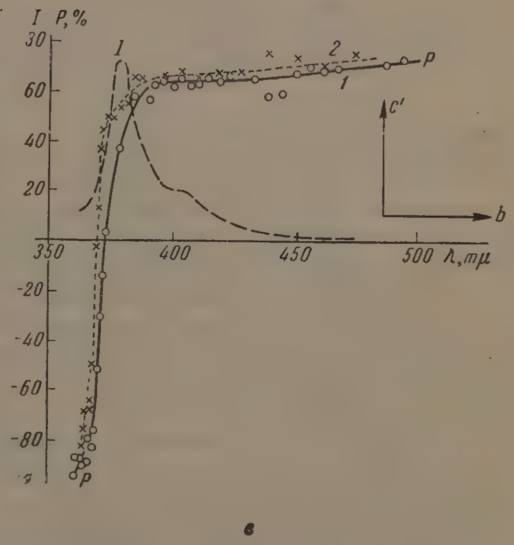
х провести. Некоторые данные, полученные, например, для возбуждения
02 mμ и плоскости кристалла bc', представлены на рис. 3. Как видно,
езультат в общих чертах таков же, как и при возбуждении 365 mμ. Та-
им образом, можно считать, что резкое изменение поляризации на краю



а

б

с. 1. Спектральные зависимости
ляризации люминесценции моно-
исталлов стильбена (возбуждение
= 365 mμ): *а* — срез *ab*; *б* — срез
; *в* — срез *bc′* (*1* — естественное
збуждение; *2* — вертикально по-
ризованное возбуждение). Стрелки
означают направления кристалло-
графических осей



в

ектра не связано с примесью
збуждающего света.
Далее надо учесть дихроизм
абсорбции люминесценции.
я введения поправок на из-
ение истинной поляризации
минесценции вследствие дих-
изма реабсорбции можно воспользоваться известными формулами
правок на реабсорбцию, выведенными Фёрстером [3] и уже применяв-
мися к молекулярным монокристаллам [4]:

$$\rho = \frac{K_b}{K_{c'}}\rho' ;$$

сь $\rho' = \frac{I_b}{I_{c'}}$ — измеряемое поляризационное отношение $\left(P' = \frac{1-\rho'}{1+\rho'}\right)$
- истинное поляризационное отношение $\left(P = \frac{1-\rho}{1+\rho}\right)$; P — степень по-

ляризации;

$$K_b = \frac{1 - e^{-\mu_{1b}d}}{e^{-\mu_{2b}d} - e^{-\mu_{1b}d}} \cdot \frac{\mu_{1b} - \mu_{2b}}{\mu_{1b}},$$

где d — толщина кристалла; μ_{1b} — коэффициент поглощения возбуждающего света (302 mμ), поляризованного по оси b; μ_{2b} — коэффициент

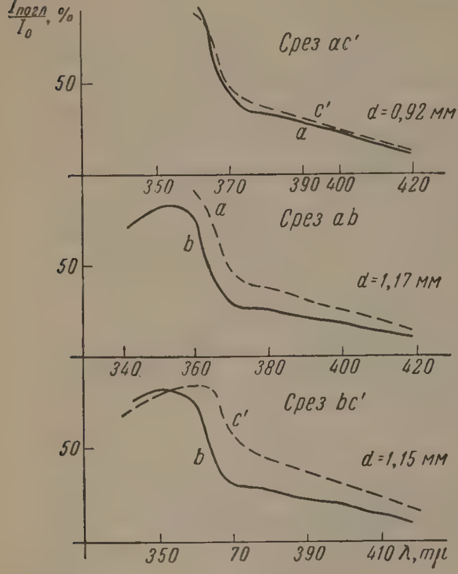


Рис. 2

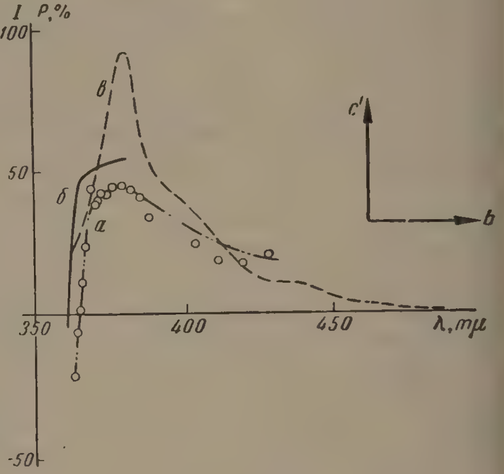


Рис. 3

Рис. 2. Спектры дихроизма кристаллов стильбена

Рис. 3. Спектральная зависимость поляризации люминесценции кристалла стильбена (срез bc' (возбуждение $\lambda = 302$ mμ): *а* — измеренная; *б* — с поправками на дихроизм; *в* — спектр люминесценции

поглощения света люминесценции в данной точке спектра поляризованного по b (выражение для $K_{c'}$ совершенно аналогично). Эти формулы относятся к случаю, когда люминесценция кристалла возбуждается сзади. По ним были вычислены поправки в области реабсорбции. Коэффициенты поглощения для 302 mμ для стильбена взяты из работы [5].

Спектральная зависимость поляризации на краю спектра люминесценции, с учетом указанных поправок, приведена на рис. 3 (кривая *б*). Из него видно, что резкое изменение поляризации на краю спектра остается и после введения всех указанных поправок и устранения всех упомянутых осложняющих факторов. Как уже говорилось, этот факт указывает на наличие в люминесценции кристалла стильбена свечения свободных экситонов.

Представляет интерес изучение поляризации люминесценции кристаллов при других видах возбуждения. Мы произвели сравнение поляризации люминесценции стильбена при фото- и β-возбуждении (изотопом Sr^{90}). Измерение сделано пока только для интегрального, не разложенного в спектр свечения. Для одного и того же кристалла, при одной и той же ориентации измеренная степень поляризации при фотовозбуждении естественным светом 365 mμ и β-возбуждении оказалась одинаковой (32,7% и 33,1%, соответственно). Этот результат показывает, что механизм люминесценции кристалла не зависит от природы возбуждения и что поляризация люминесценции определяется главным образом структурой и свойствами самого кристалла.

Нами исследована также спектральная зависимость поляризации смешанных кристаллов антрацена с нафтаценом. Результаты для одной из концентраций нафтацена приведены на рис. 4. Изменение поляризации в области антраценового спектра таково же, как и для чистого антрацена. Резкое изменение на коротковолновом крае изучено раньше и интерпретировано в связи с излучением свободных экситонов [2]. В области спектра нафтацена нет резких изменений поляризации. Это естественно, так как во «внедренной» решетке нафтацена свободные экситоны невозможны. Значение степени поляризации в спектре нафтацена несколько выше, чем в длинноволновой области спектра антрацена. Отсюда можно сделать вывод, что молекулы нафтацена в решетке ориентированы несколько иначе, чем молекулы антрацена. Однако различие ориентации невелико.

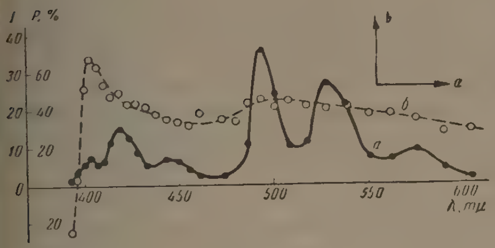


Рис. 4

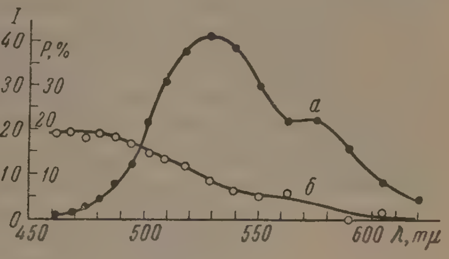


Рис. 5

Рис. 4. Спектр люминесценции (*a*) и спектральная зависимость поляризации (*б*) монокристалла антрацена с нафтаценом ($C = 10^{-3}$ г/г)

Рис. 5. Спектр люминесценции (*a*) и спектральная зависимость поляризации (*б*) монокристалла бензила (вдоль оптической оси)

Особый интерес представляет изучение поляризации люминесценции кристаллов бензила. Кристаллы бензила принадлежат к гексагональной системе. Элементарная ячейка содержит три молекулы, расположенные по спирали. Такая структура обусловливает оптическую активность бензила. Она была изучена в работе [6]. Оптическая активность бензила обладает сильной дисперсией, вращательная способность значительно возрастает в коротковолновую область спектра. Бензил обладает яркой зеленой люминесценцией. У оптически активных веществ можно ожидать эллиптически поляризованную люминесценцию, так как излучающую молекулу в этом случае следует представлять не как линейный осциллятор, а как два пространственно разделенных, связанных, взаимно перпендикулярных осциллятора. В работе [7] действительно обнаружена эллиптическая поляризация люминесценции одного оптически активного вещества как в кристаллическом состоянии, так и в растворах. Более ранние попытки обнаружить эллиптическую поляризацию были, по-видимому, безуспешны потому, что исследовалась люминесценция плоских молекул, не обладающих оптической активностью.

Монокристаллы бензила выращивались в ампулах из расплава по методу, описанному в [6], а также осаждением из пересыщенного раствора. Во втором случае получались маленькие игольчатые кристаллы, которые можно было исследовать на поляриметре с микроскопом [8]. Кристаллы макроскопических размеров, выращенные первым методом, можно было исследовать на спектро-поляриметрической установке. Степень поляризации суммарной люминесценции оказалась равной 20% в направлении, перпендикулярном к оптической оси, и 5% в направлении, параллельном оптической оси. Спектральная зависимость поляризации при комнатной температуре (в направлении, параллельном оптической оси) приведена на рис. 5. Поляризация возрастает к коротковолновому краю спектра и достигает 20% на его конце.

Анализ поляризации с целью установить наличие или отсутствие эллиптичности производился обычным методом с помощью пластинок

$\lambda/4$, помещаемых между люминесцирующим кристаллом и вращающимся николем-анализатором [9]. Для исключения анизотропии фотокатода ФЭУ последний вращался вместе с николем-анализатором.

Анализ показал, что как суммарная люминесценция кристаллов бензила, так и люминесценция в разных участках спектра (в том числе на коротковолновом краю, где велика вращательная способность) не обладает эллиптической поляризацией как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. В пределах ошибок опыта (± 2°) поляризация целиком частичная. Такой же результат мы получили, анализируя поляризацию суммарной люминесценции глицериновых растворов оптически активных веществ: триптофана (люминесценция в близкой ультрафиолетовой области с максимумом 330 ÷ 340 mμ) и рибофлавина (видимая люминесценция с максимумом 550 mμ). Таким образом, обнаруженный в [7] случай эллиптической поляризации люминесценции оптически активного вещества остается пока единственным.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Жевандров Н. Д., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1332 (1958).
2. Жевандров Н. Д., Грибков В. И., Варфоломеева В. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 57 (1959).
3. Förster T., Fluor. org. Verbindungen,S. 35.— Göttingen, 1951.
4. Choudhury N. K., Z. Phys., 151, 93 (1958).
5. Бродин М. С., Оптика и спектроскопия, 1, 876 (1956).
6. Chandrasekhar S., Proc. Ind. Acad., A 39, 243 (1954).
7. Neunhoeffer O., Ulrich H., Z. Electrochem., 59, 122 (1955).
8. Жевандров Н. Д. Докл. АН СССР, 83, 677 (1952).
9. Вейгерт Ф., Оптические методы химии, стр. 307.— Госхимтехиздат, 1933.

Ю. В. НАБОЙКИН, В. К. ДОБРОХОТОВА и В. В. УГЛАНОВА

СМЕШАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ, ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

В связи с широким исследованием переноса энергии возбуждения в смешанных органических системах появились предпосылки для получения новых сцинтилляционных монокристаллов из легко доступных веществ, люминесцентные свойства которых существенно изменяются за счет вводимых примесей.

Примесь в молекулярном кристалле можно рассматривать как своеобразный дефект решетки. Впервые вопрос о роли дефектов в люминесценции молекулярных кристаллов поставлен в ряде работ Прихотько с сотрудниками [1]. На основании изучения электронных спектров при низких температурах ими было высказано предположение, что в молекулярных кристаллах примеси образуют дефекты решетки различного типа. Относительно строения примесных дефектов в литературе отсутствуют какие-либо определенные данные, поэтому изучение этого вопроса представляет большой интерес. Выращивание большого количества органических смешанных монокристаллов и определение растворимости примесей в твердой фазе позволило установить некоторые общие условия образования твердых растворов. Эти условия согласуются с теорией плотной упаковки молекул в органических кристаллах Китайгородского [2] и позволяют в некоторых случаях судить о конкретном строении примесных центров люминесценции.

Однако строение примесных дефектов определяется не только строением молекул добавки, но и искажениями решетки вокруг этих молекул. Поэтому при исследовании смешанных органических систем всегда необходимо учитывать условия их образования: скорость роста кристаллов, температурный градиент, растворимость примеси в твердой фазе и т. д. В ряде работ по переносу энергии возбуждения в таких системах эти факторы не учитывались. Например, в работе Боуэна [3] смеси готовились просто сплавлением веществ, причем растворимость примеси в твердой фазе не учитывалась вовсе.

В настоящей работе сделана попытка оценить влияние некоторых из перечисленных выше факторов на перенос энергии возбуждения, а следовательно, и на сцинтилляционные свойства органических монокристаллов с примесями.

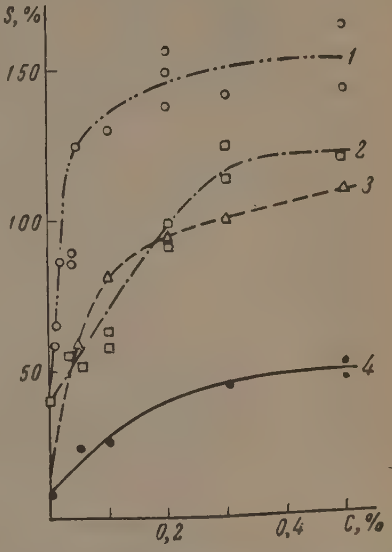


Рис. 1. Зависимость светового выхода сцинтилляций смешанных монокристаллов от концентрации добавки, загружаемой в расплав перед выращиванием: *1* — нафталин с фенилбифенилилэтиленом; *2* — нафталин с α,α'-динафтилэтиленом; *3* — дифенил с дибифенилилэтиленом; *4* — дифенил с фенантреном

Все исследования нами проводились на монокристаллах, выращенных по методу Стокбаргера. Для выращивания использовались нафталин и дифенил, подвергавшиеся тщательной очистке различными методами. Нафталин очищали при помощи зонного метода [4, 5], дифенил — хроматографически и сублимацией. О степени очистки можно было судить по спектрам люминесценции кристаллов. Добавки были выбраны в ряду ароматических углеводородов и их замещенных. Для исследования сцинтилляционных свойств выращенные монокристаллы упаковывали в алюминиевые контейнеры обычного типа. Размеры упакованных монокристаллов были во всех случаях одинаковыми. Световой выход сцинтилляций определяли по фототоку фотоумножителя ФЭУ-29 относительно эталонного монокристалла стильбена. Спектры люминесценции измерялись на спектрофотометре СФ-4, снабженном специальной приставкой с фотоумножителем ФЭУ-18 [6]. Растворимость добавок в твердой фазе определялась путем растворения монокристаллов в гептане и измерения поглощения света в полосах добавки. О растворимости добавки можно было также судить по спектру люминесценции монокристаллов.

В результате опробования большого количества примесей, растворенных в монокристаллах нафталина и дифенила, был получен ряд новых сцинтилляторов. На рис. 1 показана зависимость относительного светового выхода сцинтилляций от концентрации добавки, загружаемой в расплав перед выращиванием для наиболее интересных типов монокристаллов. Из рисунка видно, что при определенной концентрации добавки в монокристалле световой выход достигает максимального значения и в дальнейшем уже не увеличивается.

Для относительного квантового выхода фотолюминесценции смешанных монокристаллов ход концентрационной зависимости примерно такой же, как для светового выхода сцинтилляций. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость относительного квантового выхода люминесценции нафталина и растворенного в нем фенилбифенилилэтилена от концентрации добавки. Возбуждение свечения при этом производилось ртутными линиями короче 320 mμ. Таким образом, возбуждалось только основное вещество, непосредственным же возбуждением добавки можно было пренебречь. Для получения относительных квантовых выходов сравнивались площади под кривыми в спектрах люминесценции основы и примеси. Примеры спектральных кривых для различных типов монокристаллов нафталина с добавками приведены на рис. 3.

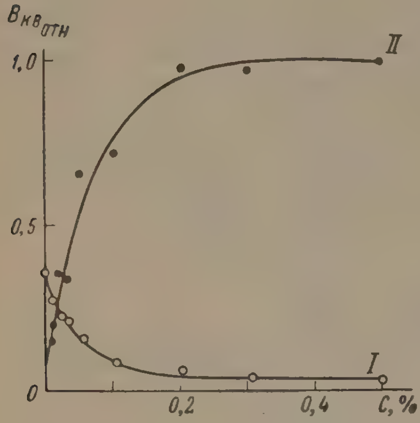


Рис. 2

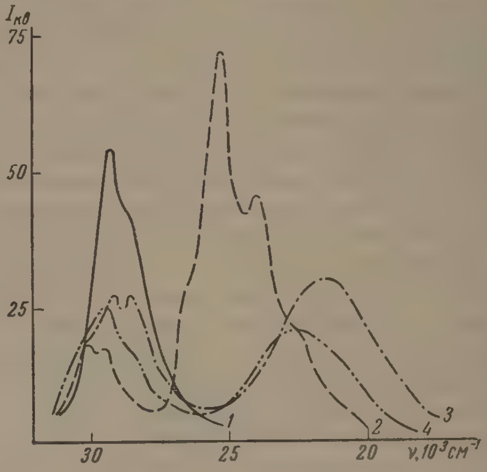


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость относительного квантового выхода фотолюминесценции нафталина *I* и фенилбифенилилэтилена *II* от концентрации добавки, загружаемой в расплав перед выращиванием

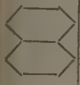
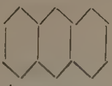
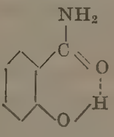
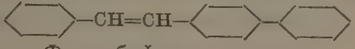
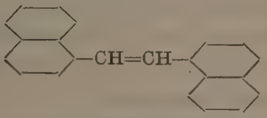
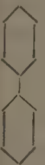
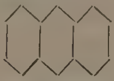
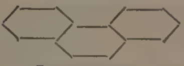
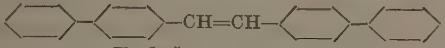
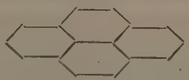
Рис. 3. Спектры флуоресценции монокристаллов при фронтальном возбуждении: *1* — нафталин; *2* — нафталин с фенилбифенилилэтиленом; *3* — нафталин с амидом салициловой кислоты; *4* — нафталин с α,α'-динафтилэтиленом

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что квантовый выход люминесценции монокристаллов чистого нафталина почти в три раза меньше, чем квантовый выход люминесценции смешанного монокристалла с фенилбифенилилэтиленом. Этот факт наглядно иллюстрирует то, что в кристаллах нафталина происходит интенсивный безызлучательный перенос энергии. Если при поглощении света монокристаллом нафталина в единице объема за единицу времени образуется N экситонов, а разрушается с излучением $N_{\text{и}}$ экситонов, то $N - N_{\text{и}}$ экситонов в результате рассеяния на фононах, а, возможно, и на дефектах решетки не дают люминесценции. Эта разность при введении примеси в монокристалл уменьшается, так как локализация экситонов на примесных дефектах приводит к излучательным переходам. Примесь способствует более полному превращению энергии возбуждения в люминесценцию.

Если принять, что квантовый выход люминесценции фенилбифенилэтилена, растворенного в нафталине, равен 0,9, то на основании данных, приведенных на рис. 2, квантовый выход люминесценции чистого нафталина оказывается равным 0,3. Приведенное выше значение квантового выхода люминесценции фенилбифенилилэтилена вполне разумно, так как световой выход сцинтилляций нафталина с этим веществом приближается к сцинтилляционной эффективности антрацена.

Как видно из приводимой нами таблицы и рис. 1, относительно высокими сцинтилляционными свойствами обладают как монокристаллы на основе нафталина, так и на основе дифенила; вместе с тем они резко отличаются растворимостью примеси в твердой фазе. Для того чтобы оценить влияние примеси на сцинтилляционные свойства монокристаллов, а следовательно, и на эффективность переноса энергии, недостаточно сравнить выходы люминесценции — столь же необходимо при этом учитывать и

Таблица 1

Основное вещество и его световой выход S_0, %	Примесь	Световой выход сцинтилляций S, %	$\frac{S}{S_0}$	Концентрация в твердой фазе C, 10^{-4} моль/моль	Изменение выхода на единицу концентрации $\frac{S}{S_0 C} \times 10^4$	Коэффициент распределения K
(35,0) 	 Антрацен	60,0	1,7	0,01	170,0	$1{,}5\cdot10^{-3}$
	 Амид салициловой кислоты	75,0	2,1	4,0	0,5	0,1
	 Фенилбифенилилэтилен	155,0	4,5	0,48	9,3	$2{,}0\cdot10^{-2}$
	 α,α-Динафтилэтилен	105,0	3,0	0,07	43,0	$6{,}0\cdot10^{-3}$
(10,0) 	 Антрацен	50,0	5,0	33,0	0,15	1,3
	 Фенантрен	50,0	5,0	145,0	0,03	4,4
	 Дибифенилилэтилен	95,0	9,5	8,4	1,1	1,1
	 Пирен	18,0	1,8	0,3	6,0	0,01

истинное значение концентрации примеси, растворенной в твердой фазе. В таблице, кроме данных о растворимости примесей и световом выходе сцинтилляций, приведены величины, которые показывают, во сколько раз изменяется световой выход сцинтилляций чистых монокристаллов при растворении единицы примеси в единице объема основного вещества. Если даже не учитывать собственный квантовый выход люминесценции добавок в решетке растворителя, который для разных примесей меняется в небольших пределах от 0,5 до 0,9, то можно видеть, насколько велико в некоторых случаях влияние примесей на люминесценцию нафталина по сравнению с дифенилом. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что чем больше величина S/S_0C, тем меньше коэффициент распределения примеси между твердой и жидкой фазами при выращивании. Это позволяет объяснить наблюдаемые эффекты при помощи следующих соображений.

Если коэффициент распределения K значительно меньше единицы, то при выращивании монокристаллов обычно наступает такой момент, когда концентрация примеси в твердой фазе уже не увеличивается, примесь все больше концентрируется в расплаве и при определенных условиях кристалл дальше не растет. При этом каждая молекула примеси деформирует решетку настолько, что пока дефект не будет залечен в процессе роста, новая молекула примеси не растворяется в твердой фазе. Граница кристаллизации как бы «чувствует» состояние решетки на несколько постоянных. Следовательно, вокруг молекул примеси образуется значительная область деформированной решетки, что, естественно, приводит к резкому увеличению сечения захвата экситонов в центрах высвечивания добавки. Дефекты решетки, создаваемые примесью, способствуют локализации экситонов, а благоприятное расположение уровней примеси по отношению к нижней экситонной зоне кристалла приводит к люминесценции молекул добавки.

Когда растворимость примесей велика ($K > 1$), деформация не распространяется дальше, чем на несколько постоянных решетки; поэтому вероятность локализации экситонов в примесных центрах уменьшается, и лишь при больших концентрациях добавки получаются монокристаллы с высокими сцинтилляционными свойствами. Хорошая растворимость примесей в дифениле, по-видимому, связана со структурными особенностями этого вещества. Если в случае нафталина образование твердого раствора происходит только за счет деформаций решетки, так как молекула обладает жесткой структурой, то в случае дифенила возможна деформация отдельных молекул, что, конечно, сильно ограничивает область примесного дефекта.

Данные таблицы носят, разумеется, оценочный характер — не только из-за малой точности эксперимента, но и из-за того, что при этом не учитывается ряд факторов (перекрытие спектров поглощения добавки и люминесценции основного вещества, собственный квантовый выход люминесценции примеси в чужой решетке и т. д.). Однако учет этих факторов, по-видимому, существенно не изменит полученные результаты, так как в некоторых случаях величины $\left(\frac{S}{S_0C}\right)$ различаются на несколько порядков.

В связи с рассмотрением растворимости примесей в твердой фазе необходимо четко разграничить причины, приводящие к насыщению выхода люминесценции с увеличением концентрации. С одной стороны, этот эффект может быть связан просто с предельной растворимостью примеси ($K \leqslant 1$); с другой стороны, возможно резонансное взаимодействие растворенных молекул, приводящее к концентрационному тушению люминесценции. Дальнейшие исследования в этом направлении весьма интересны и поэтому будут продолжаться.

В заключение мы считаем своим долгом поблагодарить Л. Я. Малкеса, любезно предоставившего нам некоторые вещества для работы, а также А. М. Ратнера и И. О. Кулика за весьма ценное обсуждение результатов.

Цитированная литература

1. Броуде В. Л., Прихотько А. Ф., Рашба Э. И., Успехи физ. наук, 67, вып. 1, 99 (1959).
2. Китайгородский А. И., Органическая кристаллохимия.— Изд. АН СССР, М., 1955.
3. Bowen E. J., Mikiewicz E., Smith F. W., Proc. Phys. Soc., A62, 26 (1949).
4. Шпак М. Т., Прихотько А. Ф., Оптика и спектроскопия, 6, 119 (1959).
5. Спендиаров Н. Н., Доброхотова В. К., Павлова Е. Н., Набойкин Ю. В., Александров Б. С., Труды ВНИИ химических реактивов, вып. 23, стр. 4.— Госхимиздат, М., 1959.
6. Килимов А. П., Нагорная Л. Л., Задорожный Б. А., ПТЭ, № 3, 105 (1959).

Л. В. ВОЛОДЬКО, А. Н. СЕВЧЕНКО и Д. С. УМРЕЙКО

О СООТВЕТСТВИИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ УРАНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Спектры люминесценции и поглощения растворов ураниловых солей при комнатной температуре не обнаруживают зеркальной симметрии, хотя наличие некоторого зеркального подобия отмечалось еще в 1937 г. Левшиным [1]. Максимальная интенсивность в спектре флуоресценции приходится на вторую полосу, если отсчет производить от полосы, включающей чисто электронный переход. Максимальное поглощение при таком отсчете приходится на пятую полосу.

Между тем для электронных спектров ураниловых соединений выполняются все условия, необходимые для возникновения зеркальной симметрии. Колебания иона уранила в основном и возбужденном электронном состояниях в исследованных пределах спектров практически гармоничны. «Тонкая структура» полос спектров в пределах ошибки измерений не обнаруживает зависимости от энергии колебаний иона уранила [2]. Поэтому системы подуровней каждого уровня энергии полносимметричных валентных колебаний иона уранила одинаковы. Таким образом, система уровней энергии верхнего электронного состояния с точностью до постоянного множителя, обусловленного меньшим значением частоты колебаний иона UO_2^{2+} в возбужденном состоянии, подобна системе уровней нижнего электронного состояния.

Моэрман и Краак [3], анализируя спектры поглощения и люминесценции ураниловых солей с точки зрения принципа Франка-Кондона, пришли к заключению, что вероятность перехода с уровней нулевой энергии полносимметричных валентных колебаний иона уранила в основном электронном состоянии на уровень с одним квантом энергии этих колебаний в возбужденном электронном состоянии равна вероятности обратного (симметричного первому) электронного перехода с излучением света. Обязанные этим переходам полосы спектров должны быть наиболее интенсивны. Вероятность чисто электронного перехода с поглощением света и равная ей вероятность обратного перехода без изменения нулевой энергии колебаний иона уранила малы по величине.

Наличие симметрии спектров поглощения и люминесценции вблизи чисто электронного перехода при равенстве вероятностей переходов для симметричных частот указывает на равенство функций распределения по уровням энергии в основном и возбужденном электронных состояниях. Это следует также из постоянства спектров флуоресценции ураниловых солей на разных стадиях затухания и независимости спектра флуоресценции и квантового выхода от длины волны возбуждающего света [4]. Гармоничность колебаний иона уранила в обоих состояниях при относительно небольшой разнице их частот дает возможность предположить сохранение пропорциональности вероятностей симметричных прямых и обратных электронно-колебательных переходов для всех уровней энергии этих колебаний, обычно регистрируемых в спектре флуоресценции.

Выполнение условий, необходимых для образования зеркально-симметричных спектров поглощения и излучения, дает возможность оценить степень отклонения от зеркальной симметрии спектров растворов ураниловых солей и выяснить причины этого отклонения. Различие частоты колебаний иона уранила в основном и возбужденном электронных состояниях приводит к сжатию спектра поглощения по сравнению со спектром люминесценции. Поэтому следует ожидать только квазисимметрию спектров. Контур спектра поглощения, квазисимметричный спектру флуоресценции, определяется по формуле [5]:

$$\frac{W_{\nu_{эл}-\Delta\nu}}{(\nu_{эл}-\Delta\nu)^4} = \mu \frac{\varkappa_{\nu_{эл}+\alpha\Delta\nu}}{\nu_{эл}+\alpha\Delta\nu},$$

где $W_{\nu_{эл}-\Delta\nu}$ — мощность люминесценции частоты $\nu_{люм} = \nu_{эл} - \Delta\nu$; $\varkappa_{\nu_{эл}+\alpha\Delta\nu}$ — коэффициент поглощения частоты $\nu_{погл} = \nu_{эл} + \alpha\Delta\nu$; $\nu_{эл}$ — частота чисто электронного перехода; $\Delta\nu = |\nu_{эл}' - \nu_{опр}|$ — разность частоты чисто электронного перехода и частоты, наблюдаемой в спектре; μ — коэффициент пропорциональности. Множитель $\alpha = \frac{\nu_c^*}{\nu_c}$, учитывающий различие частот полносимметричных валентных колебаний иона уранила в возбужденном (ν_c^*) и основном (ν_c) электронных состояниях, вводится для согласования рассчитанного спектра поглощения с наблюдаемым на опыте.

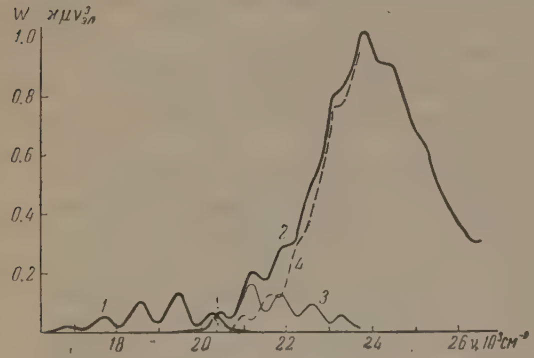


Рис. 1 Спектры люминесценции и поглощения водного раствора уранилсульфата: *1* — спектр флуоресценции; *2* — спектр поглощения, полученный экспериментально; *3* — спектр поглощения, рассчитанный по спектру флуоресценции; *4* — разность спектров *2* и *3*

Расчет производился по спектрам поглощения и люминесценции 0,1 *М* раствора сернокислого уранила в воде при комнатной температуре. Частота чисто электронного перехода определялась путем сопоставления спектров люминесценции этого раствора со спектром кристаллического уранилсульфата при температурах —185° и —269°, где частота чисто электронного перехода определена с большей степенью точности. В растворе частота чисто электронного перехода смещена по сравнению с кристаллическим состоянием на 50 см$^{-1}$ в сторону коротких волн и примерно равна 20380 см$^{-1}$. Частоты полносимметричных валентных колебаний иона уранила определялись по разности частот антистоксовой полосы и первых стоксовых полос спектра люминесценции раствора. В возбужденном электронном состоянии они равны ~700 см$^{-1}$, в невозбужденном ~ 850 см$^{-1}$.

На рис. 1 приведены: спектр люминесценции водного раствора уранилсульфата (кривая *1*); полученный экспериментально спектр поглощения этого раствора *2*; рассчитанный спектр поглощения, квазисимметричный спектру флуоресценции *3*, и разность последних двух спектров *4*. Для спектра люминесценции по оси ординат отложена мощность излучения W, для спектров поглощения — величина $\varkappa\mu\nu_{эл}^3$.

Из рисунка видно, что спектр поглощения водного раствора уранилсульфата гораздо сложнее, чем рассчитанный спектр поглощения, квазисимметричный спектру флуоресценции. Контуры рассчитанного спектра и измеряемого на опыте совпадают только в пределах половины первой полосы. В остальной части спектра доля поглощенной энергии, приходящейся на рассчитанный спектр, быстро падает с уменьшением длины волны.

Несоответствие опытного и рассчитанного спектров поглощения может быть вызвано наличием нескольких возбужденных электронных состояний иона уранила. Число линий в спектре поглощения кристаллов ураниловых солей при низких температурах в несколько раз превышает число линий в спектре флуоресценции. Относительно большая насыщенность линиями начинается во второй полосе спектра поглощения, в то время как первая полоса спектра поглощения имеет такую же структуру, как и полосы спектра люминесценции. Ряд линий, расположенных с коротковолновой стороны второй полосы спектра поглощения, расщепляются на две компоненты в магнитном поле, параллельном оптической оси кристалла. Для линий первой полосы спектра поглощения, так же как для всех линий спектра флуоресценции, зеемановское расщепление не наблюдается. При низкой температуре у ураниловых солей отсутствует постоянный парамагнетизм. Следовательно, основное электронное состояние есть Σ-состояние. Линии спектра поглощения, не обнаруживающие эффекта Зеемана, обусловлены Σ → Σ-переходами, а линии, раздваивающиеся в магнитном поле, следует отнести к Σ → Π-переходам [6].

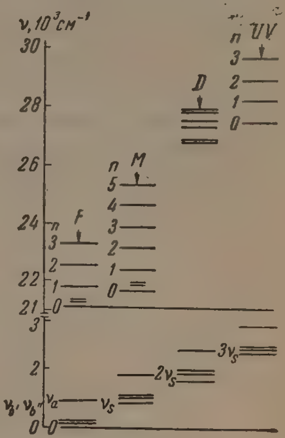


Рис. 2. Схема расположения электронно-колебательных серий в спектрах поглощения ураниловых соединений (по Дике и Дункану [6]); *F* — «флуоресцентная» серия; *M* — «магнитная» серия; *D* — «резкая» серия; *UV* — «ультрафиолетовая» серия; ν_s — частота симметричного валентного колебания иона UO_2^{2+}; ν_a — частота антисимметричного валентного колебания иона UO_2^{2+}, $\nu_{b'}$ и $\nu_{b''}$ — дважды вырожденная частота деформационного колебания иона UO_2^{2+}

В результате опытов по зеемановскому расщеплению и измерению поляризации линий спектров поглощения большого числа кристаллических солей уранила Дике и Дункан сгруппировали исследованные ими линии в четыре серии: «флуоресцентную» *F*, «магнитную» *M*, «резкую» *D* и «ультрафиолетовую» *UV*. Различное поведение линий разных серий в магнитном поле и их разная поляризация доказывают, что эти группы линий обусловлены переходами в разные электронные состояния иона уранила. Взаимное расположение серий в спектрах поглощения приведено на рис. 2.

Применение зеркальной симметрии к ураниловым соединениям позволило выделить одно из указанных электронных состояний (так называемое «флуоресцентное»). Интегральное поглощение квазисимметричного («флуоресцентного») электронного состояния составляет около 10% от общего поглощения в видимой области спектра. Следовательно, основное поглощение растворов ураниловых солей при комнатной температуре в этой области происходит за счет Σ → Π-переходов, которые обусловливают появление «магнитной» серии.

Белорусский гос. университет
им. В. И. Ленина

Цитированная литература

1. Левшин В. Л., Изв. АН СССР. Сер. физ., 2, 185 (1937).
2. Степанов Б. И., Севченко А. Н., Труды ГОИ. Сессия, посвященная памяти акад. С. И. Вавилова.— Оборонгиз, 1953.
3. Moerman N. F., Kraak H. H., Des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 58, 34 (1939).
4. Левшин В. Л., Шереметьев Г. Д., Ж. эксперим. и теор. физ., 17, 204 (1947); Севченко А. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 13, 188 (1949); Соломин С. С., Докл. АН СССР, 31, 741 (1941); Аленцев М. Н., Тр. Физ. ин-та АН СССР, 5, 499 (1950).
5. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул. ч. I.— Изд. АН БССР, Минск, 1955.
6. Dieke G. H., Duncan A. B. F., Spectroscopic Properties of Uranium Compounds.— New York, 1949.

Г. И. КОБЫШЕВ

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ИОНА УРАНИЛА

Строение и природа связи в комплексных соединениях иона уранила вызывает в последнее время повышенный интерес [1—3].

Следует отметить, что самостоятельный интерес представляет исследование фотохимической и, особенно, фотокаталитической активности иона уранила. Для выяснения вопросов активации молекул на поверхности твердого тела [4] было весьма заманчиво привлечь ион уранила, который обнаруживает высокую чувствительность спектров люминесценции к природе адденда [5].

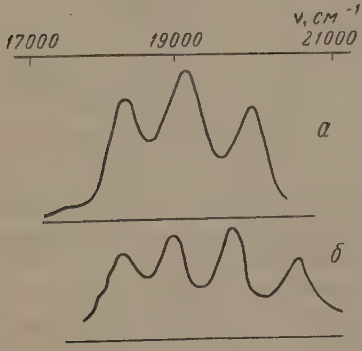


Рис. 1

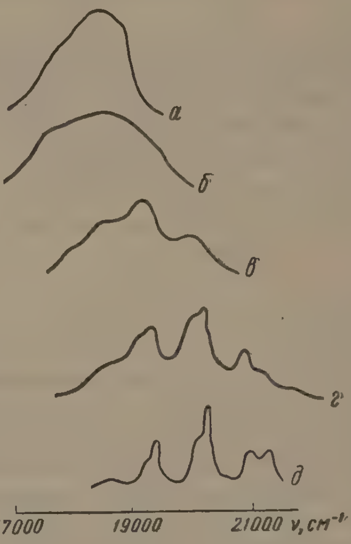


Рис. 2

Рис. 1. Спектры люминесценции гидратированного иона в условиях адсорбции при 77°К: *а*— на микропористом стекле; *б*— на окиси магния

Рис. 2. Спектры люминесценции при 77°К: *а*— дегидратированного иона уранила, адсорбированного на микропористом стекле; *б* — UN; *в* — после впуска паров воды на дегидратированный ион; *г* — после впуска газа NO_2 на дегидратированный ион; *д* — $UN \cdot 2NO_2$

В работе использован спектр люминесценции с колебательной структурой координированного иона уранила в качестве спектрального индикатора изменений, испытываемых самим ионом в условиях адсорбции, и влияния на него посторонних молекул. В качестве адсорбентов в работе были исследованы кварцоидное микропористое стекло Гребенщикова [6], силикагель, алюмогель, алюмосиликагель, гель окиси магния и др.

На рис. 1 и 2 представлены фотоэлектрические записи спектра люминесценции при 77° К гидратированного иона уранила в состоянии адсорбции на микропористом стекле и окиси магния. Как видно из рисунков, спектр зависит от типа адсорбента. Даже при 77° К не наблюдается линейчатого спектра, характерного для кристаллического состояния. Схематическое изображение спектров, приведенное на рис. 3, служит для сравнения положения максимумов в спектрах люминесценции кристаллогидратов, гидроокиси и уранилового стекла (UN — сокращенное обозначение $UO_2(NO_3)_2$).

Спектр адсорбата отличается от спектров кристаллогидратов [7], водного раствора уранилнитрата [8], а также уранилового стекла [9] и гидроокиси [10]. В состоянии адсорбции уже при комнатной температуре происходит значительное (в ~ 50 раз) повышение интенсивности свечения адсорбата по сравнению с раствором, объясняемое, по-видимому, увеличением коэффициента поглощения. Изменяется положение и число наиболее интенсивных полос спектра, частота симметричного валентного колебания понижается на 30 ÷ 50 $см^{-1}$ по сравнению с кристаллом и раствором. Изменяется длительность возбужденного состояния иона уранила. Кроме характерных изменений спектра люминесценции, на состояние адсорбции указывает и ряд других обстоятельств, в частности то, что ион уранила может быть замещен другим ионом. На основании проведенных нами реакций ионного обмена следует предположить, что силы связи между поверхностью и ионом уранила имеют в значительной степени ионный характер, как при адсорбции других катионов [11, 12]. Как в положении максимумов полос спектров люминесценции иона уранила в условиях адсорбции на различных гидроксилсодержащих адсорбентах, так и в спектральном распределении свечения существенных изменений не наблюдается. Это указывает на однотипное воздействие поверхности этих адсорбентов, объясняемое заменой протона поверхностного гидроксила на ион уранила. Изменения в интенсивности свечения обусловлены различием в природе адсорбентов.

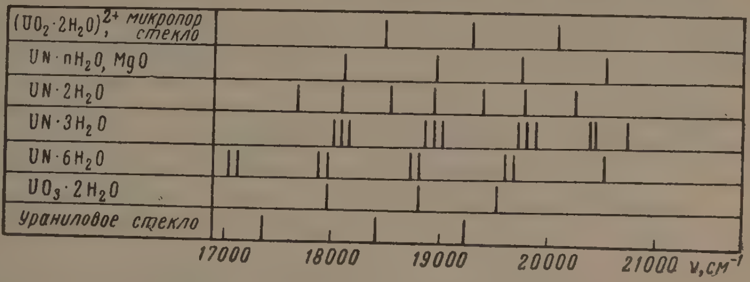


Рис. 3. Схематическое представление спектров люминесценции при 77° K (без учета интенсивности свечения)

Итак, своеобразие спектра люминесценции гидратированного иона уранила на поверхности твердого тела и отличие его, как было указано выше, от спектров раствора, кристаллов, уранилового стекла и гидроокиси в совокупности с приведенными экспериментальными результатами дают возможность сделать заключение о действительном наличии адсорбированного состояния иона уранила, а не об отложении кристаллитов соли.

Положение полос спектра люминесценции при 90° K адсорбированного иона $(UO_2\cdot nH_2O)^{2+}$, имеющего координационно-связанную воду, отличается от раствора, где присутствует гексагидрат, и лучше всего соответствует одной из серий полос спектра дигидрата уранилнитрата [8]. Таким образом, вполне естественно приписать его люминесценции иона, имеющего в координационной сфере две молекулы воды.

Дальнейшие опыты проводились в вакууме с адсорбатами, из которых была последовательно удалена капиллярная, адсорбированная и, наконец, координационно-связанная вода. У образца, подвергнутого в вакууме тренировке в течение 2 ÷ 5 час при температуре 150 ÷ 200°, при низкой температуре наблюдается уменьшение интенсивности свечения по всему спектру с более значительным изменением интенсивности коротковолновой полосы. Все полосы спектра при этом сильно размываются. Дальнейшая тренировка в течение 15 час и более очень сильно уменьшает интенсивность свечения, полностью исчезает структура спектра, причем максимум интенсивности смещается в длинноволновую сторону (18300 $см^{-1}$). Спектр в этом случае представляет широкую асимметричную полосу. Продолжительная откачка без нагревания (при комнатной температуре) в течение 6 ÷ 15 дней приводит к такому же изменению спектра, как и при нагревании. Следовательно, преобразование структурного спектра люминесценции в бесструктурный обусловлено изменением степени гидратации иона уранила. Указанные выше изменения спектра обратимы — впуск паров воды на систему UO_2^{2+}, микропористое стекло через несколько часов приводит к появлению утраченной при тренировке структуры спектра. На рис. 2, *а* представлен спектр люминесценции иона уранила, не имеющего координационно-связанной воды. При действии паров воды на дегидратированный ион уранила спектр из широкой асимметричной полосы преобразуется в характерный для гидратированного состояния спектр с тремя отчетливо выраженными максимумами. Действие газообразного NO_2 в смысле изменения бесструктурного спектра в структурный аналогично действию паров воды. При этом наблюдается иное распределение интенсивности свечения и положение полос спектра. Для сравнения на рис. 2 приведены спектры люминесценции комплексного соединения $UN \cdot 2NO_2$ и безводного уранилнитрата. Таким образом, можно сделать заключение, что структурный спектр люминесценции появляется при координации аддендов ионом уранила, как указано ранее [5], с образованием поверхностного комплексного соединения.

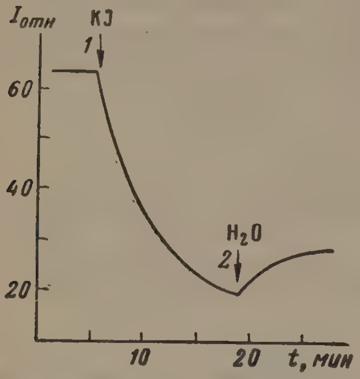


Рис. 4

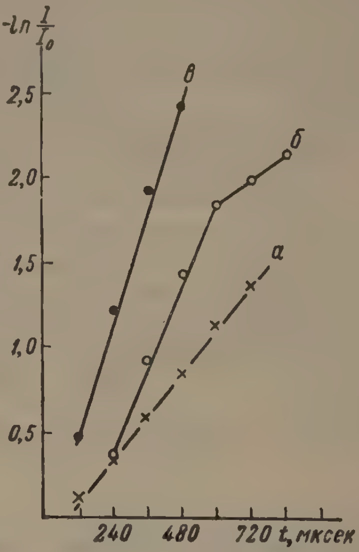


Рис. 5

Рис. 4. Фотометрическая кривая изменения интенсивности свечения при введении тушащих анионов *1* и уменьшении их концентрации *2*

Рис. 5. Затухание интенсивности свечении при 290° К: *а* — $UN \cdot 6H_2O$; *б* — $(UO_2 \cdot 2H_2O)^{2+}$, микропористое стекло; *в* — то же + KJ

Ион уранила связан с поверхностью адсорбента значительными по величине силами, и длительное промывание водой не приводит к удалению адсорбированного иона с поверхности. Это обстоятельство было использовано для изучения процесса тушения люминесценции в состоянии адсорбции анионами J^- и NO_2^-. Изменений в спектральном распределении свечения при действии тушителей не наблюдалось. В результате проведенных опытов установлено, что процесс полностью обратим, т. е. при уменьшении коцентрации тушителя увеличивается интенсивность свечения, а при полном удалении тушащего аниона восстанавливается первоначальная интенсивность свечения (рис. 4). Процесс тушения описывается линейной формулой Штерна—Фольмера в широких пределах изменения концентрации тушителя. При уменьшении интенсивности свечения наблюдается одновременно уменьшение длительности возбужденного состояния иона уранила (рис. 5). В условиях адсорбции затухание носит более сложный характер. Нами наблюдалось наличие двух возбужденных состояний ($\tau_1 = 9 \cdot 10^{-4}$ сек и $\tau_2 = 10^{-4}$ сек), которые измерены двумя фотоэлектрическими способами регистрации (тауметр, импульсный способ возбуждения).

Выводы

1. Ион уранила на поверхности находится в состоянии адсорбции. Кристаллиты соли не образуются.

2. Поверхность адсорбентов в вакууме дегидратирует адсорбированный ион уранила $(UO_2 \cdot 2H_2O)^{2+}$. В результате дегидратации интенсивность люминесценции резко уменьшается. Структурный спектр люминесценции появляется при координации иона молекулами H_2O и NO_2 с образованием поверхностного комплексного соединения.

3. В состоянии адсорбции ион уранила не координирован атомами поверхности. Адсорбция происходит в результате замены протона поверхностных гидроксильных групп ионом уранила.

4. Процесс тушения ионами J^-, NO_2^- полностью обратим и описывается линейной формулой Штерна — Фольмера.

Лаборатория фотосинтеза
Научно-исследовательского физического института
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Володько Л. В., Севченко А. Н., Оптика и спектроскопия, 4, 40 (1958).
2. Вдовенко В. М., Кузина М. Г., Липовский А. А., Ж. неорган. химии, 2, 970 (1957).
3. Gatehouse B. M., Comyns A. E., J. Chem. Soc., 3965 (1958).
4. Теренин А. Н., Вестн. Ленингр. ун-та, № 1, 13 (1946); № 11, 143 (1953).
5. Кобышев Г. И., Суглобов Д. Н., Докл. АН СССР, 120, 330 (1958).
6. Молчанова О. С., Гребенщиков И. В., Ж. общ. химии, 12, 537 (1942).
7. Севченко А. Н., Вдовенко В. М., Ковалева Т. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 204 (1951).
8. Гордон Б. Е., Укр. хим. ж., 17, 688 (1951); Изв. АН СССР. Сер. физ., 15, 625 (1951).
9. Kröger F. A., Sterels J. M., Botden P. G., Philips Res. Rep., 3, 46 (1951).
10. Vier D. F., Schultz M. Z., JOSA, 38, 811 (1948).
11. Roger M. T., Van der Vennen R., JACS, 75, 1751 (1953).
12. French C. M., Howard J. P., Trans. Faraday Soc., 52, 102 (1956).

Е. В. АНУФРИЕВА и А. Д. ЗАЙЦЕВА

СТЕКЛОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ

При стекловании полимеров подвижность макромолекул (или их отдельных частей) практически прекращается. При $T < T_g$ (температуры стеклования полимера) замораживается структура, являющаяся равновесной при более высокой температуре. При охлаждении полимера ниже T_g вязкость его становится такой большой и время релаксации макромолекул возрастает настолько, что перестройка структуры за время опыта не успевает осуществиться [1—3].

Подвижность макромолекул в полимерах можно изучать методом диэлектрических потерь, ядерного магнитного резонанса, люминесценции [4] и т. д. Существуют структурные характеристики стеклования, отражающие замораживание структуры вблизи T_g. К ним относятся плотность, показатель преломления, интенсивности инфракрасных спектров, оптическая активность.

При исследовании инфракрасных спектров стеклующихся систем с водородными связями удалось показать, что при стекловании водородные

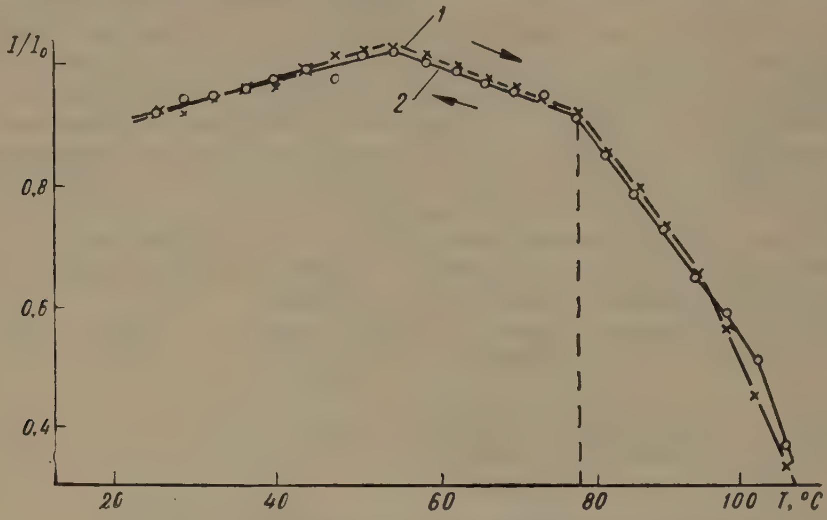


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности фосфоресценции родулиноранжа в поливиниловом спирте: *1* — при нагревании, *2* — при охлаждении

связи замораживаются [5]. Действительно, уменьшение температуры при $T > T_g$ системы сопровождается ростом связанных гидроксильных групп, и при $T < T_g$ этот рост прекращается. Устанавливается некоторое равновесие между свободными и связанными гидроксильными группами.

Влияние стеклования на оптическую активность (или молекулярную константу вращения — гирацию) особенно сильно в системах с водородными связями [6].

В настоящей работе исследуется влияние стеклования полимера на фосфоресценцию* введенного в полимер люминесцирующего соединения или на то специфическое взаимодействие люминофора со средой, которым обусловливается возникновение фосфоресценции. Установлено, что фосфоресценция возникает в «жестких» средах при наличии связи люминофор — среда, более прочной, чем ван-дер-ваальсова [7]. Все среды и системы, в которых возникает фосфоресценция, принадлежат к веществам, способным к ассоциации при помощи водородных связей. Действительно, из исследованных нами полимеров наиболее сильную фосфоресценцию дают поливиниловый спирт и полиакриламид.

Мы исследовали температурную зависимость интенсивности фосфоресценции: 1) родулиноранжа, 2) родамина *B*, 3) 3,6-диаминофталимида и 4) 1-диметиламинонафталин-5-сульфонилхлорида в поливиниловом спирте, в интервале, включающем температуру стеклования поливинилового спирта ($T_g = 80°$) : $20° \div 100°$.

Кривые зависимости интенсивности фосфоресценции от температуры всех систем имеют характерный излом при $T = T_g$ полимера. При $T > T_g$ интенсивность фосфоресценции резко уменьшается с повышением температуры. Это изменение носит обратимый характер. Излом кривых $I(T)$ в T_g наблюдается как при нагревании, так и при охлаждении образца. В качестве примера на рис. 1 приводятся кривые зависимости от температуры интенсивности фосфоресценции родулиноранжа в поливиниловом спирте, полученные при нагревании и охлаждении образца. Мы не наблюдали падения интенсивности фосфоресценции тех же люминофоров в полиакриламиде при $T = 80°$. Полиакриламид стеклуется при более высоких температурах. Следовательно, наблюдавшиеся нами изменения

---

* Рассматривается длительное свечение, по спектру совпадающее с флуоресценцией.

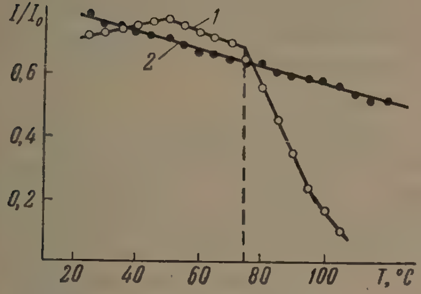


Рис. 2

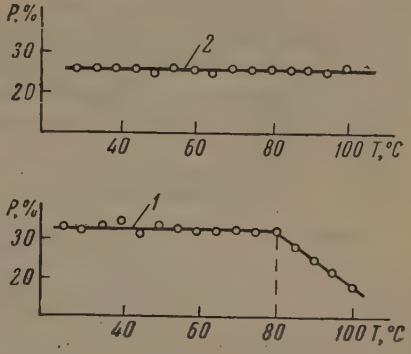


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности фосфоресценции (*1*) и флуоресценции (*2*) 1-диметиламинонафталина-5-сульфонилхлорида в поливиниловом спирте

Рис. 3. Температурная зависимость поляризации фосфоресценции (*1*) и флуоресценции (*2*) родулиноранжа в поливиниловом спирте

хода кривых $I(T)$ при T_g поливинилового спирта определяются теми изменениями, которые происходят в самом полимере, т. е. его стеклованием.

Изменение интенсивности фосфоресценции при стекловании полимера можно объяснить, исходя из предположения об определяющей роли водородных связей люминофор — среда в процессе возникновения фосфоресценции [7]. Интенсивность фосфоресценции систем люминофор — поливиниловый спирт в исследуемом интервале $20° \div 100°$ при $T > T_g$ и $T < T_g$ изменяется так же, как концентрация связанных гидроксильных групп поливинилового спирта. Даже незначительному росту интенсивности фосфоресценции при охлаждении в застеклованном состоянии можно сопоставить незначительное увеличение связанных гидроксильных групп поливинилового спирта вплоть до 55° [5].

Интенсивность флуоресценции (или суммарного свечения) исследуемых систем либо не меняется при переходе через T_g, либо незначительно уменьшается при нагревании выше T_g (рис. 2). Таким образом, стеклование полимера существенным образом изменяет условия, которыми определяется возникновение фосфоресценции.

Как отмечалось, стеклование полимеров определяется подвижностью макромолекул. При стекловании подвижность тех или иных частей макромолекул практически полностью прекращается. В настоящей работе исследуется возможность изучения подвижности макромолекул в полимере методом поляризованной люминесценции. Вероятность того, что поляризация свечения люминофора, введенного в полимер, будет испытывать влияние подвижности макромолекул (или люминесцирующей молекулы) тем больше, чем больше длительность свечения. Поэтому мы исследовали зависимость от температуры поляризации фосфоресценции $P(T)$ родулиноранжа в поливиниловом спирте. Измерения проводились при температурах ниже и выше T_g (рис. 3). На кривой $P(T)$ видно постепенное уменьшение поляризации при охлаждении образца до T_g и отсутствие всяких изменений при охлаждении ниже T_g. Кривая $P(T)$ при T_g полимера имеет характерный излом. Поляризация же флуоресценции родулиноранжа в поливиниловом спирте сохраняет постоянное значение при всех температурах ниже и выше T_g в исследуемом интервале (рис. 3).

Сравнение температурной зависимости поляризации фосфоресценции и флуоресценции показывает, что изменение взаимного расположения макромолекул поливинилового спирта (или люминесцирующих молекул) при $T > T_g$ вблизи T_g осуществляется за время, равное длительности фосфоресценции, но за время, равное длительности флуоресценции $\sim 10^{-8}$ сек, не успевает осуществиться. Таким образом, мы получаем некоторые сведения о времени релаксации макромолекул в полимере при температурах, близких к температуре его стеклования.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Кобеко П. П., Аморфные вещества.— Изд. АН СССР, 1952.
2. Jones G. O. Glass.— London, 1956.
3. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б., Ж. техн. физ., **26**, 2204 (1956).
4. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Разговорова Т. В., Оптика и спектроскопия, 4, 414 (1958); Оптика и спектроскопия 7, 505 (1959).
5. Журков С. Н., Левин Б. Я., Докл. АН СССР, **67**, 89 (1949); Докл. АН СССР, **72**, 269 (1950).
6. Болотина И. А., Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Согомонянц Ж. С., Ж. физ. твердого тела, **1**, 489 (1959).
7. Теренин А. Н., Ж. физ. химии, 18, 1 (1944); Изв. АН СССР. Сер. физ., 8, 305 (1945).

Б. А. ЗАДОРОЖНЫЙ и Ю. В. НАБОЙКИН

О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СИСТЕМ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

1. Несмотря на то, что в настоящее время имеется сравнительно немного работ, специально посвященных изучению люминесцентных проявлений водородной связи, все же можно считать твердо установленным, что водородная связь проявляется и в люминесценции веществ подобно тому, как это имеет место, например, в спектрах поглощения. Однако теоретического рассмотрения этого вопроса почти не проводилось, если не считать весьма интересной в этом отношении работы Пиментеля [1]. Эта работа внесла определенную ясность в вопрос о направлении и величине спектральных смещений при образовании водородных связей; при этом Пиментель получил следующие соотношения:

$$\Delta\nu_a = W_0 - W_1 + \omega_1, \tag{1}$$

$$\Delta\nu_l = W_0 - W_1 - \omega_0, \tag{2}$$

$$\Delta\nu_{0-0} = W_0 - W_1, \tag{3}$$

где $\Delta\nu_a$ — смещение максимума полосы поглощения, вызванное образованием водородной связи; $\Delta\nu_l$ — аналогичное смещение максимума полосы люминесценции; $\Delta\nu_{0-0}$ — то же для частоты чисто электронного перехода; W_0 — энергия водородной связи в основном электронном состоянии системы; W_1 — энергия водородной связи в возбужденном состоянии; ω_0 — подразумеваемое принципом Франка — Кондона возмущение колебаний связанных водородным мостиком атомов (для основного электронного состояния); ω_1 — то же для возбужденного состояния системы.

Выводы Пиментеля подтверждаются в ряде экспериментальных работ, например Н. Матага с сотрудниками [2, 3], Брейли и Каша [4] и др.

2. Дальнейшее рассмотрение вопроса о влиянии водородной связи на электронные спектры приводит к интересным результатам. В самом деле, из рис. 1 легко получить соотношение (учитывая при этом знак спектральных смещений: в коротковолновую сторону +, в длинноволновую —):

$$\Delta\nu^{\mathrm{H}} = \Delta\nu + (\Delta\nu_a - \Delta\nu_l), \tag{4}$$

где $\Delta\nu$ — величина стоксова смещения при отсутствии водородной связи; $\Delta\nu^{\mathrm{H}}$ — то же, но после образования водородной связи.

Расшифровывая величины $\Delta\nu_a$ и $\Delta\nu_l$ в соответствии с формулами Пиментеля, получаем

$$\overline{\Delta\nu}^{\mathrm{H}} = \Delta\nu + (\omega_0 + \omega_1). \tag{5}$$

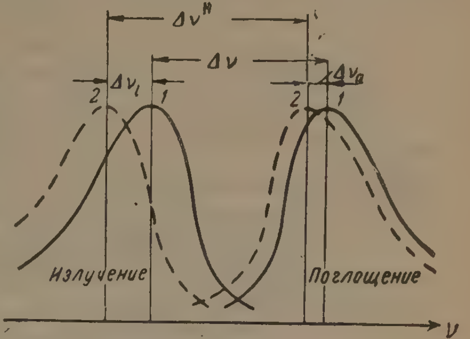


Рис. 1. Изменения электронных спектров при образовании водородной связи: *1* —водородной связи нет; *2* — водородная связь есть

В случае стоксовского возбуждения величины ω_0 и ω_1 всегда положительны. Поэтому из соотношения (5) можно сделать вывод: при образовании водородной связи стоксово смещение всегда только увеличивается; размер этого увеличения зависит от конкретных значений ω_0 и ω_1 и может быть весьма различным. Следовательно, увеличение стоксова смещения является прямым указанием на то, что в системе образовалась водородная связь. Экспериментальное подтверждение этого положения можно найти как в наших работах [5—8], так и в работах других авторов. Характерные примеры приведены в таблице.

Соотношение (5) с формальной стороны просто отражает наблюдаемую в действительности экспериментальную зависимость. Физический же смысл этого выражения заключается в следующем: при образовании водородной связи в системе появляются новые колебания; естественно, что в таком случае при электронных переходах на возмущение колебаний системы будет расходоваться большее количество энергии, чем при отсутствии водородных мостиков, т. е. происходит увеличение «стоксовых потерь», величина стоксова смещения возрастает. Заметим, что здесь не проводится различия между внутри- и межмолекулярными водородными связями.

3. Как показывает опыт, среди различных веществ, способных к образованию внутримолекулярных водородных связей, нередко встречаются соединения с аномально большим стоксовым смещением. Объяснение этого интересного явления давалось уже нами в одной из работ [6]; здесь же мы попытаемся дать более четкое представление о происходящих при этом процессах. Как видно из рис. 2, водородная связь проявляется в электронных спектрах только тогда, когда ее величина в возбужденном состоянии отличается от величины водородной связи основного состояния; в случае $W_1 = W_0$ никаких изменений не происходит. При этом нетрудно заметить, что возмущения колебаний связанных водородной связью атомов увеличиваются по мере возрастания различия между W_1 и W_0. Если, например, в случае *б* значения ω_0 и ω_1 невелики, то при $W_1 \ll W_0$ (*в*) эти величины сильно возрастают: ω_0 почти достигает значения W_0, а ω_1 намного превосходит W_1, т. е. при акте поглощения происходит разрыв водородной связи. Таким образом, при соответствующих соотношениях между энергиями водородной связи в основном (W_0) и возбужденном (W_1) состояниях вполне возможен разрыв водородной связи как при акте поглощения, так и при излучении и даже при обоих переходах; необходимым условием для этого является только достаточно большая разность между W_0 и W_1. Пря-

Тип водородной связи	Вещество	Растворитель	Без водородной связи			С водородной связью		
			ν_a, см$^{-1}$	ν_l, см$^{-1}$	$\Delta\nu$, см$^{-1}$	ν_a^H, см$^{-1}$	ν_l^H, см$^{-1}$	$\Delta\nu^H$, см$^{-1}$
Межмолекулярная	α-нафтол*	Гексан	31100	29300	1800	—	—	
		Гексан + бутилацетат	—	—	—	31000	29000	2000
	β-нафтол*	Гексан	30500	28700	1800	—	—	—
		Гексан + бутилацетат	—	—	—	30200	28200	2000
	1,4-оксинафтойная кислота	Толуол	31900	27000	4900	—	—	—
		Метанол	—	—	—	31900	26000	5900
	Метиловый эфир 1,4-оксинафтойной кислоты	Толуол	32200	27800	4400	—	—	—
		Метанол	—	—	—	31600	25300	6300
	Метиловый эфир 2,3-метоксинафтойной кислоты	Гептан	29400	26000	3400	—	—	—
		Метанол	—	—	—	29100	24000	5100
Внутримолекулярная	Метиловый эфир 1,4-оксинафтойной кислоты	Толуол	32200	27800	4400	—	—	—
	Метиловый эфир 2,3-оксинафтойной кислоты	Бензол	—	—	—	27200	15400	11800
	Метиловый эфир 2,3-метоксинафтойной кислоты	Метанол	29100	24000	5100	—	—	—
	2,3-Метоксинафтойная кислота	Метанол + HCl	—	—	—	29400	19300	10100

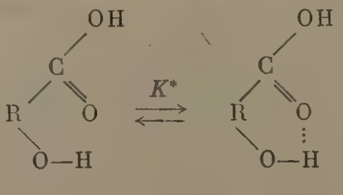
---

* По данным [3].

мым следствием таких разрывов при актах поглощения или излучения является резкое возрастание величин ω_0 и ω_1, сумма которых и определяет прирост стоксова смещения при образовании водородных связей (соотношение (5)).

4. В спектрах излучения некоторых веществ с внутримолекулярными водородными связями наблюдаются одновременно две полосы. Если, в соответствии с предыдущим, длинноволновую полосу можно приписать флуоресценции молекул с водородной связью, то появление коротковолнового свечения обязано излучению молекул без такой связи. Результаты наших экспериментов [7, 8] показывают, что эти полосы могут находиться на весьма различных расстояниях друг от друга: например, у метилового эфира 2,3-оксинафтойной кислоты они расположены при 430 mμ и 650 mμ и воспринимаются совершенно раздельно; у фенилового эфира салициловой кислоты расстояние между ними невелико, и эти различные по своей природе полосы накладываются друг на друга.

Взаимное соотношение интенсивностей этих полос зависит, в конечном счете, от константы равновесия процесса образования водородной связи в возбужденном состоянии K^*:



I II

или, что то же самое, от взаимного соотношения вероятностей излучения формой I или формой II. Вследствие этого, хотя принципиально в спектрах люминесценции веществ с водородными связями всегда должны присутствовать две полосы, в действительности нередко наблюдаются и случаи, когда одна из полос выражена очень слабо [9] или даже совершенно отсутствует [6].

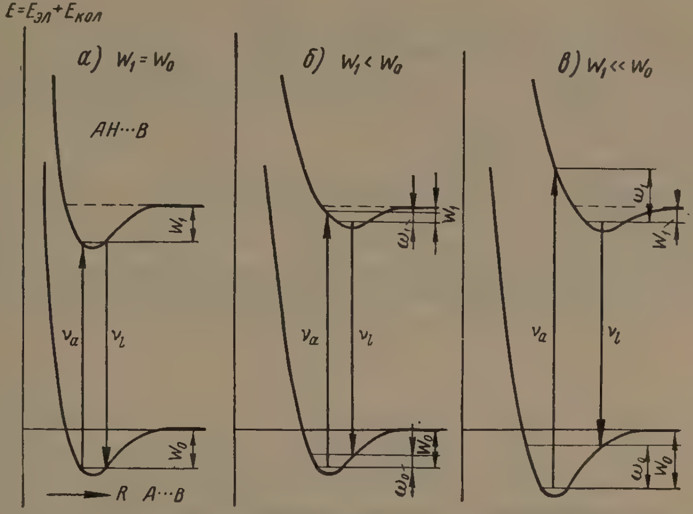


Рис. 2. Потенциальные кривые систем с водородными связями

5. При экспериментальном изучении люминесцентных свойств систем с водородными мостиками почти всегда приходится считаться с тем фактом, что сравнительно слабые характерные проявления водородной связи маскируются более сильными эффектами, вызванными совершенно другими причинами, например ионизацией. Так, рассматривавшиеся выше две полосы свечения метилового эфира 2,3-оксинафтойной кислоты хорошо наблюдаются как в бензольных, так и в метанольных растворах. Для самой же 2,3-оксинафтойной кислоты наблюдение аналогичных полос (420 mμ и ~ 650 mμ) становится возможным только в инертных растворителях, поскольку в метаноле это вещество в значительной степени ионизировано и в спектре люминесценции наблюдается только одна очень интенсивная полоса при 515 mμ, обусловленная свечением полностью ионизированных молекул [8].

6. Как было показано выше, водородная связь вызывает соответствующие изменения электронных спектров только тогда, когда ее величина в возбужденном состоянии отличается от величины водородной связи основного состояния. Очевидно, что в таких случаях потенциальные кривые обоих электронных состояний будут обладать различной ангармоничностью и, следовательно, различным строением энергетических уровней. Поэтому в спектрах систем с водородной связью закон зеркальной симметрии Левшина должен нарушаться. Действительно, у веществ с водородными связями, исследовавшихся нами, зеркальная симметрия спектров поглощения и люминесценции не наблюдается; в дальнейшем этот вопрос будет изучаться более подробно.

Выводы

1. Образование водородной связи как межмолекулярной, так и внутримолекулярной ведет к увеличению стоксова смещения.

2. При электронных переходах возможен разрыв водородных связей.

Это обстоятельство приводит к появлению сильно смещенных в длинноволновую часть спектра полос флуоресценции.

3. В спектрах люминесценции веществ с водородными связями возможно одновременное присутствие двух полос излучения.

Цитированная литература

1. Pimentel G. C., J. Amer. Chem. Soc., 79, 3323 (1957).
2. Mataga N. и др., Nature, 175, 731 (1955).
3. Mataga N. и др. Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 115 (1956).
4. Brealy G. G., Kasha M., J. Amer. Chem. Soc., 77, 4462 (1955).
5. Набойкин Ю. В., Задорожный Б. А., Павлова Е. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 10 (1959).
6. Набойкин Ю. В., Павлова Е. Н., Задорожный Б. А., Оптика и спектроскопия, 6, 366 (1959).
7. Набойкин Ю. В., Задорожный Б. А., Павлова Е. Н., Оптика и спектроскопия, 6, 492 (1959).
8. Набойкин Ю. В., Задорожный Б. А., Павлова Е. Н., Оптика и спектроскопия, 8, 505 (1960).
9. Weller A., Z. Elektrochem, 60, 1140 (1956).

Е. А. БОЖЕВОЛЬНОВ

О ПРИЧИНАХ УСТРАНЕНИЯ ВНУТРЕННИХ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С КАТИОНАМИ

Наиболее чувствительными люминесцентными реакциями для определения катионов являются те, которые сопровождаются устранением внутренних безызлучательных переходов в молекуле реактива в результате образования внутрикомплексного соединения с катионами*. Иллюстрацией реакции такого типа может быть образование внутрикомплексного соединения салицилаль-*о*-аминофенола с алюминием [1, 2].

Из рис. 1 видно, что спектр флуоресценции этого внутрикомплексного соединения зеркально симметричен его спектру поглощения, а для исходного соединения салицилаль-*о*-аминофенола имеется налицо лишь один спектр поглощения.

Вопрос о том, с какими особенностями молекул органических веществ связана их способность люминесцировать, является одним из основных нерешенных вопросов всего учения о люминесценции [4]. Существующие по данному вопросу представления [5, 6] не дают возможности иметь прогнозы относительно люминесцентных свойств органических молекул с нежесткой структурой; а между тем именно среди таких молекул встречаются люминесцентные реактивы, люмогены и микробиологические красители.

Мы предложили [7] при выполнении построения моделей молекул, согласно существующим правилам [8, 9], особое внимание обращать не только на скелет молекулы, но и на сферы действия атомов и зоны их перекрывания в ней. Это дает возможность судить о компланарности молекулы и наличии или отсутствии конформационных изомеров, что, как вы-

---

* Второй тип люминесцентных реакций сопровождается сдвигом как спектра поглощения, так и флуоресценции. Например, в результате образования внутрикомплексного соединения ализаринового красного с бором максимум спектра поглощения перемещается с 485 до 505 mμ; соответственно перемещается и спектр флуоресценции с 600 до 620 mμ.

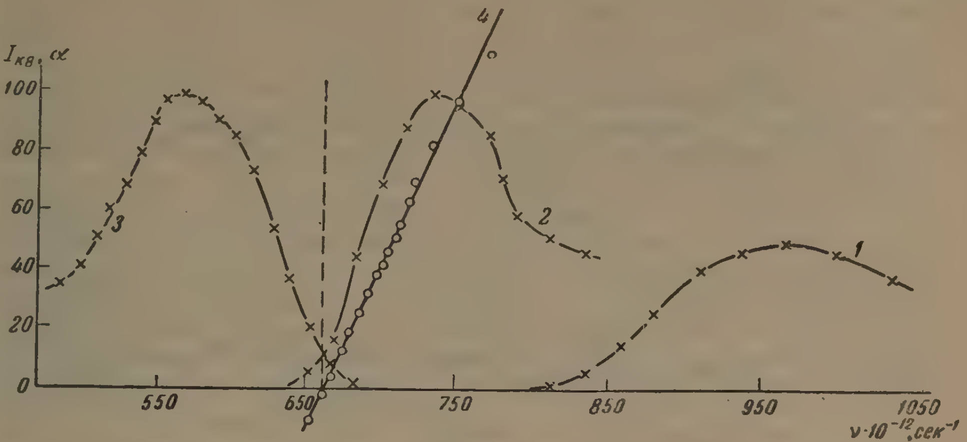


Рис. 1. Спектры поглощения раствора салицилаль-*о*-аминофенола (*1*) и его комплекса с алюминием (*2*) и спектр флуоресценции внутрикомплексного соединения салицилаль-*о*-аминофенола с алюминием (*3*). Прямая *4* иллюстрирует симметричность кривых *2* и *3* [3]

явлено нами, находится в непосредственной связи с люминесцентными свойствами молекулы.

На основе сопоставления флуоресцентных свойств растворов органических веществ с моделями их молекул найдено, что молекулы с нежесткой структурой, поглощающие свет в ближнем ультрафиолете или коротковолновой части видимого света и не имеющие в своем составе гасящих флуоресценцию заместителей (например, $—NO_2$), являются флуоресцирующими, если их модели не имеют зон перекрывания, и не являются таковыми в противном случае. Данное положение иллюстрируется рис. 2 и 3.

Отсутствие флуоресценции характерно для некомпланарных молекул, имеющих конформационные изомеры; поэтому мы считаем, что внутренние безызлучательные переходы в данном случае связаны с растратой энергии возбужденной молекулы на перевод конформационных изомеров из одного в другой.

Представляет интерес оценить величину энергии потенциального барьера, необходимую для перевода одного конформационного изомера в другой. Известно [10], что эта величина для такой простой молекулы, как этан, равна 3 ккал моль$^{-1}$, а для различных производных дифенила [11] лежит в пределах от 20 (2-нитро-6-карбокси-6′-этоксидифенил) до 46 ккал моль$^{-1}$ (2,2′-диамино-6,6′-диметилдифенил). Если учесть возможность существования в сложных молекулах нескольких конформационных изомеров и чрезвычайно большую скорость изомеризации [12], порядка 10^{10} сек$^{-1}$, то представится весьма вероятной возможность рассеивания таким путем энергии возбужденной молекулы.

Следовательно, молекулы с нежесткой структурой, модели которых имеют зоны перекрывания, могут быть флуоресцирующими при наличии внутримолекулярных сил, препятствующих образованию конформационных изомеров. Такими силами могут быть силы связи с катионами металлов, возникающие в результате образования внутрикомплексных соединений и приводящие в большинстве случаев молекулу в компланарное состояние, а также силы внутримолекулярной водородной связи. Поэтому из числа приведенных на рис. 3 соединений можно ожидать возникновения флуоресценции в присутствии алюминия, кроме салицилаль-*о*-аминофенола, еще у 2-оксинафталь-*о*-аминофенола и у *о*, *о*′-диоксиазобензола. По этой же причине нельзя ожидать возникновения флуоресценции внутрикомплексных соединений салицилаль-анилина и бензаль-*о*-аминофенола с алюминием, так как в результате образования этих внутрикомплексных

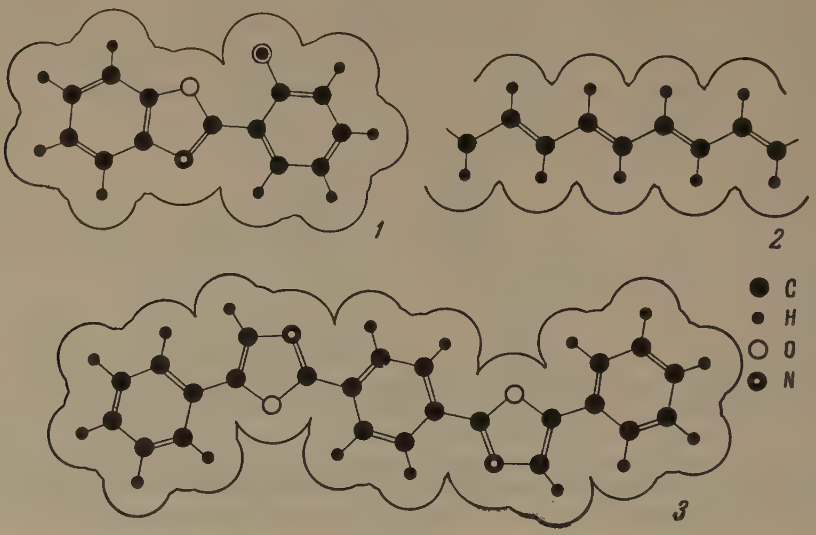


Рис. 2. Примеры моделей молекул органических соединений, флуоресцирующих в растворах: *1* — 2-(*о*-оксифенил)-бензоксазол; *2* — цепочка полиенов; *3* — РОРОР

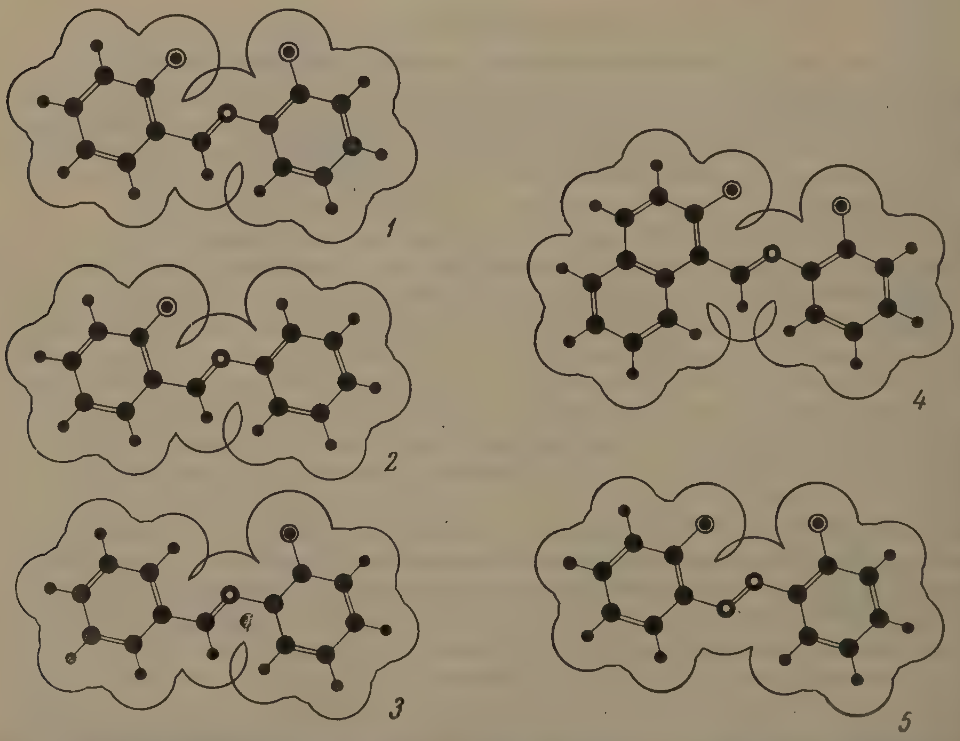
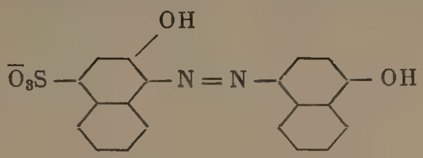


Рис. 3. Примеры моделей органических соединений, не флуоресцирующих в растворах: *1* — салицилаль-*о*-аминофенол; *2* — салицилаль-анилин; *3* — бензаль-*о*-аминофенол; *4* — 2-оксинафталь-*о*-аминофенол; *5* — *о*,*о*′-диоксиазобензол

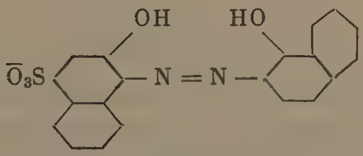
соединений не устраняется возможность существования конформационных изомеров.

Экспериментальная проверка флуоресценции указанных здесь соединений и их комплексов с алюминием полностью подтвердила высказанные выше предположения. Нами не найдено исключений из рассмотренных положений при изучении более 60 азометиновых и азооксисоединений*, ряда описанных в литературе солохромовых красителей и предсказаны люминесцентные свойства некоторых соединений.

Развитые представления могут быть полезны при установлении структуры органической молекулы. Примером, демонстрирующим это положение, является установленная нами ошибочность написания структурной формулы солохромового черного в работе [13]. Краситель с представленной авторами этой работы структурной формулой (1) не может образовать флуоресцирующего внутрикомплексного соединения с галлием. В связи с тем, что в указанной работе наблюдалась флуоресценция солохромового черного в присутствии галлия, приходится усомниться в правильности написания формулы (1). В действительности оказывается [14], что солохромовый черный состоит из смеси двух продуктов, один из которых указан в работе [13], а другой (основной) имеет строение (2).



(1)



(2)

На основании рассмотренных положений мы предлагаем путь поисков новых люминесцентных реактивов, состоящий в отыскании молекулы с нежесткой структурой, некомпланарной моделью и функционально-аналитическими группировками, приводящими при образовании комплекса к устранению возможности существования конформационных изомеров, а также путь поисков люмогенов, молекулы которых не имеют жесткой структуры, а модели не имеют зон перекрывания.

Практическим следствием работы являются найденные нами новые люминесцентные реактивы для определения галлия [15, 16], магния [17, 18] и ряд других [19, 20].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт химических реактивов

Цитированная литература

1. Holzbecher Z., Chem. Listy, 47, 680 (1953).
2. Божевольнов Е. А., Труды ИРЕА, вып. 22, стр. 70.— Госхимиздат, 1958; Божевольнов Е. А., Янишевская В. М., Люминесцентный анализ (Сборник докладов 8 совещания по люминесценции).— Минск, 1960.
3. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.— ГТТИ, 1951.
4. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.— Изд. АН БССР, Минск, 1955.
5. Феофилов П. П., Докл. АН СССР, 45, 387 (1944).
6. Галанин М. Д., Тр. Физ. ин-та АН СССР, 5, 339 (1950).
7. Божевольнов Е. А., Труды ИРЕА, вып. 23, стр. 147.— Госхимиздат, 1959.
8. Китайгородский А. И., Органическая кристаллохимия.— Изд. АН СССР, 1955.
9. Czekalla J., Chem. Labor. und Betrieb, 11, 467 (1956).

---

* Синтезированы А. М. Лукиным.

10. Kemp J. D., Pitzer K. S., J. Chem. Phys., 4, 748 (1936).
11. Cagle F., Eyring Wn. H., J. Amer. Chem. Soc., 73, 5628 (1951).
12. Уразовский С. С., Молекулярный полиморфизм, стр. 211.— Изд. АН УССР, Киев, 1956.
13. Ladenbauer I. M., Korkisch F., Hecht F., Mikrochimica Acta, 5—6, 1076 (1955).
14. Color Index, Ed. R. M. Rowe.— Bradford, 1924.
15. Божевольнов Е. А., Лукин А. М., Градинарская М. Н., Сов. авт. свидетельство № 116838, от 13 мая 1958 г.
16. Лукин А. М., Божевольнов Е. А., Ж. аналит. химии, 15, 43 (1960).
17. Серебрякова Г. В., Лукин А. М., Божевольнов Е. А., Сов. авт. свидетельство № 129273, от 7 сентября 1959 г.
18. Божевольнов Е. А., Серебрякова Г. В., Люминесцентный анализ. (Сборник докладов 8 совещания по люминесценции).— Изд. АН БССР, Минск, 1960.
19. Божевольнов Е. А., Лукин А. М., Сов. авт. свидетельство № 111859, от 1 июля 1957 г.
20. Божевольнов Е. А., Прянишников А. А., Пальчиц Б. С., Сов. авт. свидетельство № 114463, от 11 января 1958 г.

Г. М. КИСЛЯК

О ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ИХ ВЛИЯНИИ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОРГАНОФОСФОРОВ

Среди растворителей, применяемых нами для изучения фосфоресценции органических красителей, значительное место занимали муравьиная и уксусная кислоты, принадлежащие к карбоновым кислотам. Применение этих кислот в качестве растворителей дает возможность глубже изучить влияние кислой среды на фосфоресценцию органических красителей при низкой температуре.

Ранее нами отмечалось [1], что добавление муравьиной кислоты к водным растворам трипафлавина приводит к значительной деформации спектра поглощения и к изменению закона затухания фосфоресценции.

В настоящей работе аналогичное влияние муравьиной кислоты на люминесцентные характеристики установлено также и для других акридиновых красителей — акридина желтого и рибофлавина.

Как видно из рис. 1, спектр поглощения акридина желтого и рибофлавина в 85% муравьиной кислоте сдвигается в коротковолновую область. При $\lambda = 450$ mμ остается существовать, как и в случае с трипафлавином, размытый дополнительный максимум. Уксусная кислота не деформирует спектра поглощения акридина желтого и трипафлавина, но она, как и 85% муравьиная кислота, деформирует спектр поглощения рибофлавина. При этом влияние уксусной и муравьиной кислот на спектр поглощения рибофлавина имеет одну и ту же природу, поскольку обе кривые (см. рис. 1) в коротковолновой части спектра совпадают полностью, а в длинноволновой части имеют только незначительное расхождение.

В связи с тем, что такое влияние муравьиной кислоты (и частично уксусной) наблюдается только для акридиновых красителей, нами был проведен ряд опытов с целью выяснить причину такого влияния. Сначала был снят спектр поглощения водного раствора трипафлавина. Затем были приготовлены водные растворы трипафлавина с муравьиной кислотой различной концентрации (85, 25,5 и 1%), после чего растворитель испарялся, остатки трипафлавина растворялись в воде, а затем снимались спектры поглощения.

Результаты опытов приведены на рис. 2, из которого видно, что уменьшение концентрации муравьиной кислоты постепенно приводит спектр поглощения трипафлавина к виду, присущему спектру поглощения трипафлавина в чистой воде. При этом оказалось, что такое влияние на спектры поглощения трипафлавина оказывает только муравьиная кислота, что можно подтвердить рис. 3, на котором приведены результаты аналогичных опытов с трипафлавином в воде и изоамиловом спирте (такие же результаты получены нами и для уксусной кислоты).

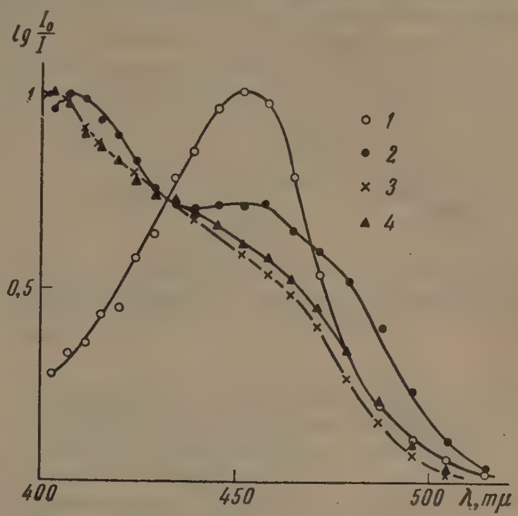


Рис. 1. Спектры поглощения: *1* — акридин желтый в уксусной кислоте; *2* — акридин желтый в 85% муравьиной кислоте; *3* — рибофлавин в уксусной кислоте; *4* — рибофлавин в 85% муравьиной кислоте. $C = 10^{-4}$ г см$^{-3}$

Одной из основных причин влияния муравьиной кислоты на закон затухания фосфоресценции трипафлавина при низкой температуре может быть наложение собственного сильного послесвечения растворителя на послесвечение самого красителя, что должно привести в таком случае к сложному закону затухания.

На сильное послесвечение муравьиной кислоты при низкой температуре при возбуждении ультрафиолетовым светом указывалось еще в работе Борисова [2]. Фосфоресценция уксусной кислоты частично изучалась в работе [3], причем уксусная кислота была использована автором в качестве растворителя для натрий- и калийацетатов, фосфоресценция растворов которых изучалась при изменении температуры от —30° до —60°. При этом автор наблюдал две полосы фосфоресценции — зеленую и синюю, причиной появления которых он считает ионы Na и K, включенные как примеси в решетку твердой уксусной кислоты и взаимодействующие с ионами решетки.

Нами были исследованы длительность фосфоресценции муравьиной и уксусной кислот, а также влияние на длительность фосфоресценции длины волны возбуждающего света. Опыты проводились при температуре жидкого кислорода. Замороженные растворы кислот возбуждались светом ртутной лампы ПРК-2 через светофильтр УФС-1 или монохроматическим светом видимой области через монохроматор МС-3. Кривые затухания фосфоресценции записывались на фотопленке VIII вибратором осциллографа МПО-2 при помощи описанной ранее [4] установки.

Исследования показали, что при монохроматическом возбуждении длинами волн видимой области, начиная с $\lambda = 400$ mμ до $\lambda = 500$ mμ, послесвечения замороженных кислот не наблюдалось; поэтому деформация кривой зависимости τ от длины волны возбуждающего света для трипафлавина в 85% муравьиной кислоте не может быть объяснена послесвечением самого растворителя. Однако при возбуждении светом ртутной лампы через светофильтр УФС-1 наблюдается значительное послесвечение как муравьиной, так и уксусной кислот.

При этом затухание фосфоресценции кислот происходит по сложному закону; кривую затухания можно приближенно рассматривать как распадающуюся на две экспоненты. В начале затухания (до 0,1 ÷ 0,15 сек) кривая затухания вообще отступает от экспоненты, а первичное кратковременное свечение проявляется только до 1 сек.

Предполагается, что основной причиной послесвечения кислот может быть наличие в молекулах карбоксильной группы СООН, которая, как известно, приводит к сильному послесвечению других карбоксильных и особенно двухосновных кислот*.

Причиной влияния муравьиной кислоты на спектры поглощения акридиновых красителей, по нашему мнению, является следующее.

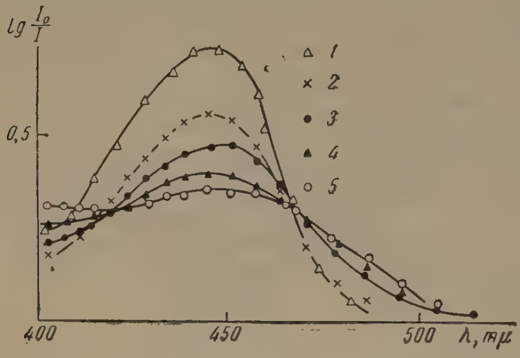


Рис. 2

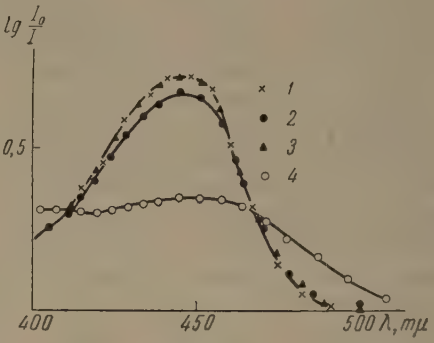


Рис. 3

Рис. 2. Спектры поглощения трипафлавина: *1* — в воде; *2* — в воде после испарения 1% муравьиной кислоты; *3* — в воде после испарения 5% муравьиной кислоты; *4* — в воде после испарения 25% муравьиной кислоты; *5* — в воде после испарения 85% муравьиной кислоты. $C = 10^{-5}$ г см$^{-3}$

Рис. 3. Спектры поглощения трипафлавина: *1* — в воде; *2* — в воде после испарения воды; *3* — в воде после испарения изоамилового спирта; *4* — в воде после испарения 85% муравьиной кислоты. $C = 10^{-5}$ г см$^{-3}$

Как известно, муравьиная кислота является самой сильной карбоновой кислотой и обладает самой большой константой ионизации — в 12 раз больше, чем уксусная [5]. В наших исследованиях применялась только 85% муравьиная кислота, поэтому естественно, что часть молекул муравьиной кислоты распадалась на ионы H^+ и $R - COO^-$. Вследствие этого часть молекул трипафлавина присоединяет ион водорода, в результате чего максимум спектра поглощения смещается в коротковолновую область на 48 ÷ 50 mμ, что соответствует данным работы Теренина [6]. Кроме того, при $\lambda = 450$ mμ остается дополнительный максимум, что соответствует максимуму спектра поглощения чистого трипафлавина в воде. Этим же можно объяснить и деформацию кривой зависимости τ от длины волны возбуждающего света для трипафлавина в 85% муравьиной кислоте при возбуждении в стоксовой области спектра.

Таким образом, показано, что муравьиная и уксусная кислоты при низкой температуре обладают своим значительным послесвечением. Кроме того, муравьиная кислота (а частично и уксусная) в значительной степени деформирует спектры поглощения акридиновых красителей, а также значительно изменяет закон затухания их фосфоресценции, чего нельзя не учитывать при изучении фосфоресценции этих красителей.

Цитированная литература

1. Кисляк Г. М., Оптика и спектроскопия, **6**, 226 (1959).
2. Борисов П., Ж. Русск. физ.-хим. общества. Часть физ., **37**, 249 (1905).
3. Osada K., J. Phys. Soc. Japan., **12**, 1420 (1957).
4. Кисляк Г. М., Изв. Крымск. пед. ин-та, **29**, 358 (1958).
5. Хотинский Е. С., Курс органической химии.— Изд. Харьковск. ун-та, Харьков, 1952.
6. Теренин А. Н., Фотохимия красителей.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.

---

* На другую причину послесвечения кислот при низкой температуре — наличие органических примесей в кислотах — указывал в обсуждении доклада А. Н. Теренин, с мнением которого можно согласиться, поскольку химической очистки кислот не производилось.

Е. Ф. РЯЗАНОВА, М. С. ФАДЕЕВА и Т. С. ПАВЛИНА

СВЯЗЬ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В связи с последними работами Степанова [1, 2], Аленцева [3], Непорента [4] и др., посвященными вопросу о связи спектров люминесценции и поглощения, в настоящее время представляет интерес экспериментальная проверка некоторых положений, высказанных в указанных работах.

Б. И. Степановым установлено универсальное соотношение между спектрами люминесценции и поглощения для сложных молекул:

$$\frac{W_\nu^{\text{люм}}}{\varkappa_\nu} = d(T)\,\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{1}$$

на основании которого можно из опытных данных определить температуру и сравнить последнюю с температурой среды, окружающей люминесцирующее вещество.

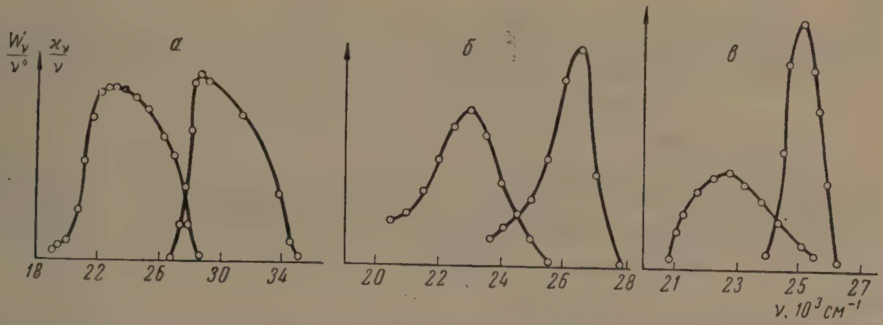


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции при комнатной температуре: *а* — *м*-фенилендиамина; *б* — брассидиновой кислоты; *в* — адипиновой кислоты

Экспериментальная проверка соотношения (1) в [1, 3, 5] показала, что значения температуры T^*, найденной по (1), порядка температуры опыта, а в некоторых случаях значительно превышают ее.

Этот факт ($T^* > T$) объяснялся в работе [1] отсутствием полного равновесия между степенями свободы возбужденной молекулы и молекулами растворителя.

Нами были исследованы спектры люминесценции и поглощения при комнатной температуре следующих органических соединений: *м*-фенилендиамин $C_6H_4(NH_2)_2$, брасидиновая ($H_{41}C_{21}COOH$) и адипиновая ($HOOC(CH_2)_4COOH$) кислоты. Вещества исследовались в кристаллическом состоянии, при этом тонкий слой вещества наносился на кварцевую пластинку методом сублимации, или же тонкий слой кристаллического порошка зажимался между двумя кварцевыми пластинами.

Спектры люминесценции снимались на ИСП-51 и фотометрировались на микрофотометре МФ-2, спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях снимались на кварцевом спектрофотометре СФ-4. Возбуждение люминесценции производилось светом с $\lambda = 313$ mμ и $\lambda = 405$ mμ.

Спектры люминесценции и поглощения для исследованных соединений даны на рис. 1 (после нормировки по площади, см. [4, 6, 7]). Из рис. 1 видно, что у всех веществ наблюдается перекрытие спектров люминесценции и поглощения. В данном представлении спектры несимметричны.

Проверка соотношения (1) показывает, что величина

$$F_\nu = 3\ln\nu - \ln\frac{W_\nu}{\varkappa_\nu}$$

есть линейная функция частоты и для всех исследованных соединений экспериментальные точки вполне удовлетворительно укладываются на прямой (рис. 2). Значения же температур T^*, вычисленных из наклона прямых, выше температуры опыта T.

Значительное расхождение значений T^* и T для исследованных нами соединений не может быть объяснено влиянием молекул растворителя на возбужденные молекулы люминесцирующего вещества в кратковременном процессе перераспределения энергии по колебательным степеням свободы и типом растворителя*.

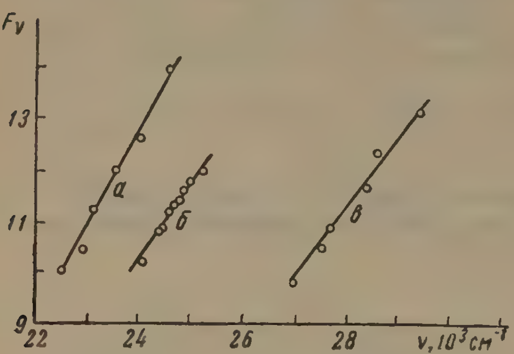


Рис. 2

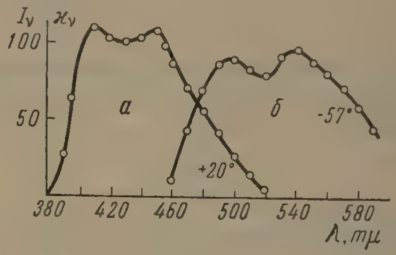


Рис. 3

Рис. 2. Частотные зависимости F_ν: *а* — брассидиновой кислоты ($T^* = 345°$ K); *б* — адипиновой кислоты ($T^* = 366°$ K); *в* — *м*-фенилендиамина ($T^* = 388°$ K)

Рис. 3. Спектр поглощения (вторая полоса) (*а*) и фосфоресценции (*б*) *м*-фенилендиамина

Так как в кристаллическом состоянии расхождение в значениях T^* и T таково же, как для ряда исследованных ранее [1, 3, 5] растворов, то можно предположить, что основную роль при этом играет не растворитель, а специфика возбужденного состояния люминесцирующих молекул, подлежащая дальнейшей экспериментальной и теоретической проверке.

В связи с исследованием спектров поглощения в видимой области и спектра фосфоресценции для *м*-фенилендиамина интересно отметить следующее обстоятельство. Кроме коротковолновой полосы поглощения, у этого вещества наблюдается вторая ярко выраженная полоса поглощения, которая лежит в видимой части спектра. Спектр фосфоресценции сдвинут относительно второй полосы поглощения в сторону длинных волн (рис. 3), и наблюдается некоторое перекрытие их, т. е. соотношение между спектром фосфоресценции (возбуждение послесвечения производилось суммарным свечением лампы ПРК-4) и второй полосой поглощения такое же, как между спектром флуоресценции и первой полосой поглощения. Факт этот может быть объяснен наличием второго метастабильного уровня, что нами было раньше предположено на основании исследований спектров фосфоресценции при различных температурах и температурного тушения данного вещества.

В заключение приносим искреннюю благодарность Н. К. Рудневскому и Н. Н. Вышинскому за предоставление возможности проведения спектрофотометрических измерений.

Горьковский гос. педагогический
институт им. М. Горького

---

* Как указывалось в докладе М. Н. Аленцева на настоящем совещании, в водных растворах эритрозина наблюдалось расхождение T^* и T, в ацетоновых же растворах T совпадало с температурой опыта.

Цитированная литература

1. Степанов Б. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1367 (1958).
2. Степанов Б. И., Козаченко Л. П., Оптика и спектроскопия, **2**, 339 (1957).
3. Аленцев М. Н., Пахомычева Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1377 (1958).
4. Непорент Б. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1372 (1958).
5. Кравцов Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 78 (1959).
6. Непорент Б. С., Докл. АН СССР, **20**, 30 (1958).
7. Непорент Б. С., Бахшиев Н. Г., Оптика и спектроскопия, 5, 634 (1958).
8. Фадеева М. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 147 (1959); Пятницкий Б. А., Фадеев М. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 524 (1956).

Э. В. ГРИГОРЯН, Л. Т. КАНТАРДЖЯН и С. С. ЧИРКИНЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОННЫХ ФОРМ УРАНИНА И ФЛУОРЕСЦЕИНА

Обычно люминесценция флуоресцеина приписывалась либо двузарядному аниону в щелочных растворах, либо катиону — в кислых [1—3]. Однако одним из авторов данной работы [4] было показано, что в достаточно широком интервале изменений pH люминесценция растворов уранина и флуоресцеина обязана одновременному присутствию как анионов, так и катионов. Недавно Цанкер и Петер [5] на основании анализа спектров поглощения показали существование новой ионной формы флуоресцеина — однозарядного аниона.

В настоящей работе исследованы спектры люминесценции растворов уранина и флуоресцеина с различными значениями pH с целью выяснить влияние однозарядного аниона на спектральную кривую свечения. Сделана также попытка найти соответствие между обнаруженными нами изменениями в спектре свечения и изменением соотношения различных ионных форм.

Среда	pH	I_{515}/I_{530}
48% диоксана + 52% воды	7	0,92
39% диоксана + 61% воды	7,2	0,97
19% диоксана + 81% воды	7,2	1,02
5% диоксана + 95% воды	7,8	1,08
100% воды	8	1,15
10% диоксана + 90% аммиака (0,3 *N* водный раствор)	11,2	
100% аммиака (0,3 *N* водный раствор)	11,2	
60% диоксана + 30% воды + 10% едкого натра	>12*	
35% диоксана + 65% 0,1 *N* H_2SO_4	1,6	
5% диоксана + 95% 0,1 *N* H_2SO_4	1,2	
99% воды + 1% 12 *N* HNO_3	1,6	
90% воды + 10% 12 *N* HNO_3	1,0	
80% воды + 20% 12 *N* HNO_3	<1*	
60% воды + 40% 12 *N* HNO_3	<1*	

---

* pH-метр позволял измерять pH растворов в интервале $1 \leqslant pH \leqslant 12$.

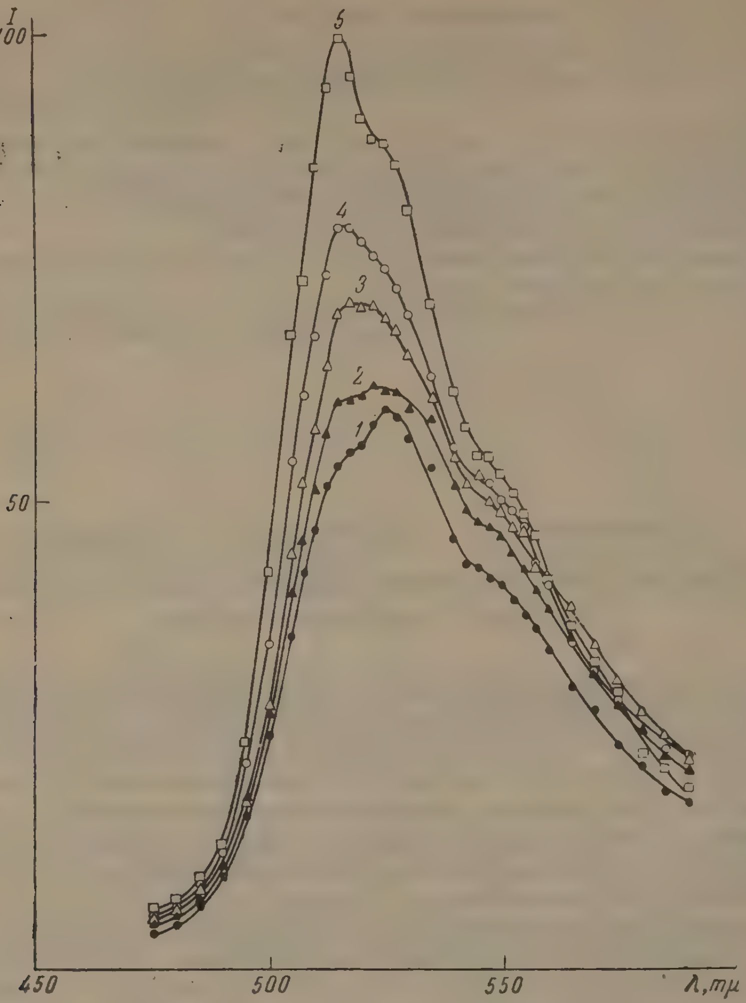


Рис. 1. Спектры люминесценции растворов уранина в смеси диоксан + вода в различных соотношениях по объему: *1* — 48% диоксана + 52% воды; *2* — 39% диоксана + 61% воды; *3* — 19% диоксана + 81% воды; *4* — 5% диоаксана + 95% воды; *5* — 100% воды

Спектры люминесценции определялись фотоэлектрическим методом на установке, аналогичной описанной в работе [6]. Возбуждение производилось линией 365 mμ, выделяемой фильтром UG-1 из излучения ртутно-кварцевой лампы ПРК-4. Соответствующим подбором концентрации красителя в растворах и толщины кюветы реабсорбция была сведена к минимуму. Во всех опытах концентрация уранина была одинаковая: $5 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$.

Спектры свечения растворов уранина и флуоресцеина были исследованы в смеси диоксан + вода, диоксан + серная кислота, диоксан + + аммиак (водный раствор), а также в растворах едкого натра и азотной кислоты.

Так как спектры свечения флуоресцеина и уранина как щелочных, так и кислых растворов оказались идентичными, снятые нами спектры флуоресцеина в отдельных растворах в настоящей работе не приводятся.

На рис. 1 представлены спектры люминесценции растворов уранина в смеси диоксан + вода. Из рисунка видно, что спектры характеризуются тремя полосами с максимумами при 515, 530 и 550 mμ. Общая ин-

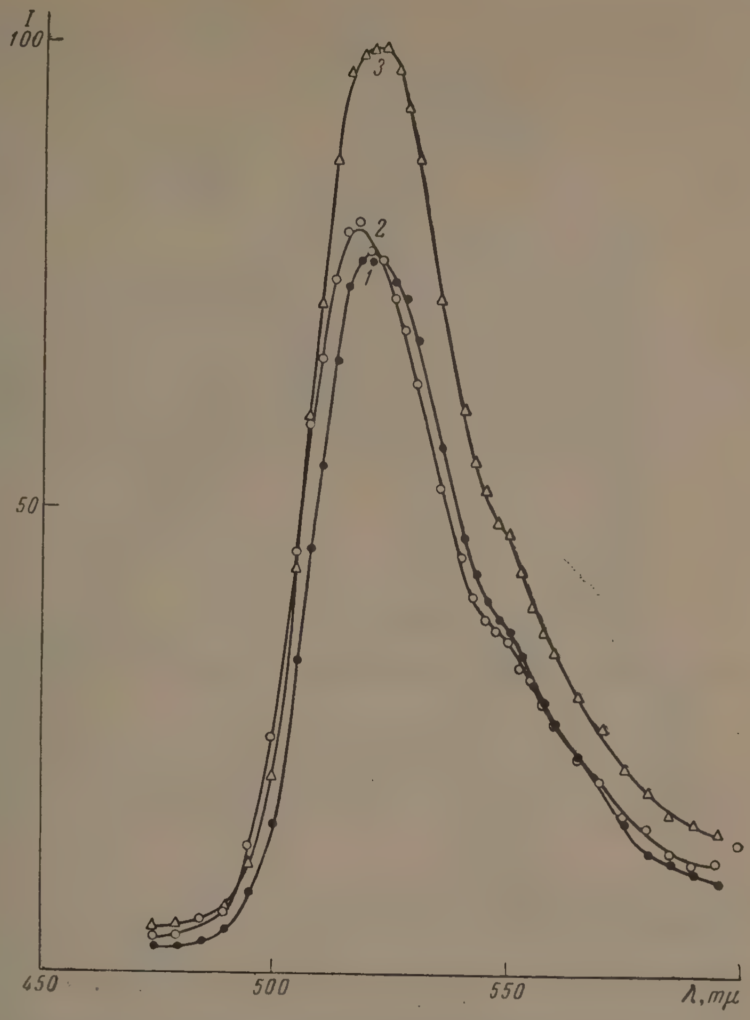


Рис. 2. *1* — спектр люминесценции уранина в смеси 10% диоксана +90% аммиака (0,3 *N* водный раствор) — по объему; *2* — то же в 100% аммиака (0,3 *N* водный раствор); *3* — спектр люминесценции уранина в смеси 60% диоксана +30% воды +10% едкого натра по весу

тенсивность свечения растет по мере увеличения относительного содержания воды в смеси, сопровождающегося увеличением pH раствора (см. таблицу).

В сильных щелочах при pH > 11 при 530 mμ в спектре свечения уранина максимума не наблюдается (рис. 2). Увеличение pH раствора и в этом случае приводит к росту общей интенсивности свечения. На рис. 3 изображены спектры сильно кислых растворов уранина. В этом случае рост общей интенсивности свечения наблюдается при уменьшении pH. Из рисунков можно видеть, что спектры свечения уранина в серной кислоте (рис. 3, *1*, *2*) и спектры щелочных растворов уранина (рис. 2) достаточно сильно отличаются друг от друга.

Спектры уранина в азотной кислоте отличаются от рассмотренных выше. Характерна для них новая размытая полоса в области 470 ÷ ÷475 mμ, интенсивность которой растет с увеличением содержания азотной кислоты в растворе (рис. 3, *3*—*6*). Это вызывает сдвиг всего спектра в коротковолновую сторону.

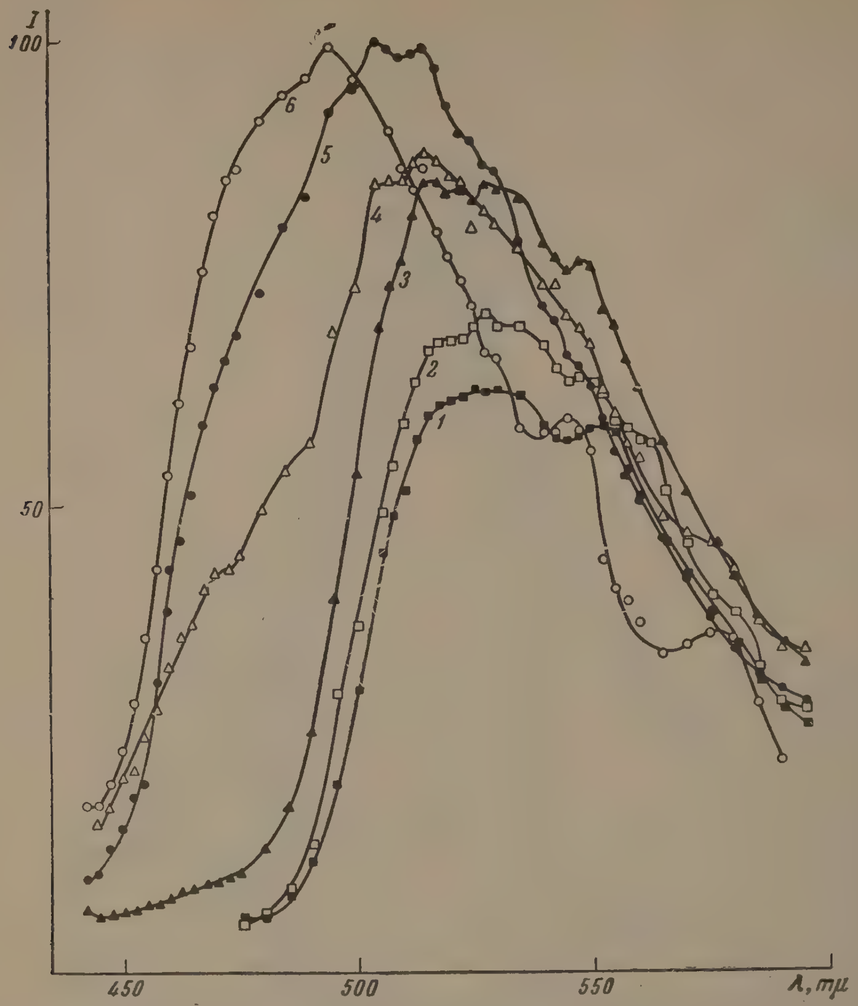


Рис. 3. *1—2* — спектры люминесценции растворов уранина в смеси диоксан + 0,1*N* серная кислота: *1* — 35% диоксана +65% H_2SO_4; *2* — 5% диоксана +95% H_2SO_4; *3—6* — спектры люминесценции уранина в смеси вода +12 *N* азотная кислота; *3* — 99% + 1% HNO_3; *4* — 90% воды + +10% HNO_3; *5* — 80% воды +20% HNO_3; *6* —60% воды +40% HNO_3

На основании полученных результатов, по аналогии с работой [5], мы полагаем, что в растворах уранин существует в трех ионных формах. Обнаруженные нами изменения в спектрах щелочных растворов уранина (рис. 1, *2*), по-видимому, можно объяснить тем, что в растворах с различными значениями pH меняется соотношение ионных концентраций однозарядного и двузарядного анионов. Поскольку в сильных щелочах в спектре уранина резко выражен лишь один из максимумов (515 mμ), то естественно считать максимум при 530 mμ характерным для однозарядного аниона. Для катиона же трудно указать в спектре характерный максимум, так как в растворах серной кислоты сильно развит максимум при 550 mμ а в растворах азотной кислоты — максимум при 475 mμ (рис. 3). На существование в растворах уранина в азотной кислоте максимума при 475 m впервые было указано в работе [4] (рис. 1, *1*).

Наши исследования ионных форм уранина при помощи анализа спектров люминесценции показали, что задача сопоставления отдельных спект ральных полос с определенными ионными формами усложняется из-за значительного влияния растворителя на оптические свойства разных ионов.

В заключение авторы выражают благодарность А. Т. Вартаняну за ряд ценных замечаний при обсуждении результатов, а также М. А. Хумаряну и Э. В. Симонян за помощь в работе.

Институт электротехники
Академии наук АрмССР

Цитированная литература

1. Batscha B., Chem. Ber., 59, 311 (1926).
2. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.— ГИТТЛ, М.— Л., 1951.
3. Прингсгейм П., Флуоресценция и фосфоресценция.— ИЛ, М., 1951.
4. Кантарджян Л. Т., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 131 (1959).
5. Zanker V., Peter W., Chem. Ber., **1**, 572 (1958).
6. Кантарджян Л. Т., Оптика и спектроскопия, **2**, 378 (1957).

С. И. КУБАРЕВ

ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Адиабатическое приближение можно считать приемлемым для длинноволнового электронного поглощения сложных молекул [1]. Сравнительно высокие значения квантового выхода люминесценции для такого поглощения также говорят в пользу применимости этого приближения.

Если применение адиабатического приближения считать обоснованным, т. е. если можно говорить о существовании колебательной подсистемы для нескольких нижних электронных состояний, то задача о поглощении и излучении света сложными молекулами может быть рассмотрена с единой и достаточно общей точки зрения. В этом случае спектральную плотность поглощения и излучения можно, пользуясь методом Лэкса [2], представить в компактной форме, удобной для исследования:

$$I(\nu) \doteq \int \exp(-2\pi i\nu t)\, I(t)\, dt,$$

где фурье-образы спектральной плотности поглощения и излучения равны, соответственно,

$$\left.\begin{aligned} I_{\substack{\text{погл}\\(a\to b)}}(t) &= \frac{\mathrm{Sp}\left(M^{*} e^{\frac{it}{\hbar}\hat{H}_b} M e^{-\frac{it}{\hbar}\hat{H}_a} e^{-\beta\hat{H}_a}\right)}{\mathrm{Sp}\left(e^{-\beta\hat{H}_a}\right)}, \\ I_{\substack{\text{изл}\\(b\to a)}}(t) &= \frac{\mathrm{Sp}\left(M e^{-\frac{it}{\hbar}\hat{H}_a} M^{*} e^{\frac{it}{\hbar}\hat{H}_b} \rho\right)}{\mathrm{Sp}(\rho)}. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Здесь ρ — функция распределения колебательных состояний в возбужденном состоянии; $\hat{H}_a$ и $\hat{H}_b$ — колебательные гамильтонианы для электронных состояний a и b; M — момент перехода.

Наша задача — показать, что для громадного большинства сложных молекул основные спектроскопические эффекты (происхождение сплошных полос, форма полос, температурная зависимость и др.) могут быть рассмотрены на основе соотношений (1).

1. Одно из возможных объяснений происхождения сплошных полос может заключаться в том, что при поглощении или излучении света в быстрой подсистеме часть колебательных степеней свободы может рассматриваться полуклассически. Физически это означает, что конечные состояния таких осцилляторов соответствуют большим квантовым числам и по принципу соответствия их можно рассматривать классически. Отметим, что в ряде случаев полуклассическое приближение может быть использовано формально, так как взаимодействие с различными связями уширяет уровни возбужденного состояния. Возможно, далее, что обычно употребляемое для упрощения расчетов приближение $M = \text{const}$ является недостаточным, особенно для низких частот (см., например, [2]).

Возможно и другое объяснение, которое может быть более естественно для сложных молекул, особенно для таких, где нельзя предполагать существования сильной связи между оптически активными электронами и ядрами. Оптически активные электроны в сложной молекуле (например, π-электроны) всегда связаны только с частью скелета молекулы. Деление молекулы на части, одна из которых связана с поглощением, а другая играет роль теплового резервуара, уже встречалось в литературе [3]. Существенно, что при этом нет необходимости постулировать сильную ангармоничность для описания связи между этими частями. В самом деле, если обозначить через x совокупность нормальных координат оптически активной части, а через y — совокупность нормальных координат для резервуара, то колебательные гамильтонианы в гармоническом приближении могут быть записаны в виде

$$\left.\begin{aligned} \hat{H}_a &= \hat{H}_a(x) + H(y) + \Sigma A_{jk} x_k y_j + \ldots, \\ \hat{H}_b &= \hat{H}_b(x) + H(y) + \Sigma B_{jk} x_k y_j + \ldots . \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Из этой записи видно, что сильная связь между выделенными частями может быть обеспечена уже в линейном приближении по координатам y. Это оказывается существенным для обоснования осцилляторного приближения в сложной молекуле.

Если число нормальных колебаний, которым соответствует совокупность y, велико, то, по крайней мере, формально применимо полуклассическое приближение. В этом случае:

$$\begin{aligned} I(t) = Av \Big\{ \Big(\exp \frac{it}{\hbar} \Sigma B_{jk} x_k y_j \Big) M^{*} \exp \Big(\frac{it}{\hbar} \hat{H}_b(x) \Big) M \times \\ \times \exp \Big(-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_a(x) \Big) \exp \Big(-\frac{it}{\hbar} \Sigma A_{jk} x_k y_j \Big) \Big\} . \end{aligned} \tag{3}$$

Каждая линия электронно-колебательного спектра, соответствующая электронному переходу $a \to b$, будет уширена. Из (3) видно, что это уширение обусловлено усреднением по y. Величина уширения определяется разностью $B_{jk} - A_{jk}$.

2. Еще в 1922 г. Вавилов высказал предположение об универсальности длинноволновых полос поглощения сложных молекул [4]. Многочисленные измерения, проведенные в последующие годы, обнаружили, что универсальность носит относительный характер. Вопрос о форме полосы решается в принципе путем вычисления $I(t)$, однако шпуры (1) можно вычислить лишь в некоторых частных случаях. Оказывается, что для сложных молекул нет необходимости рассчитывать шпуры (1), так как ряд выводов, касающихся формы полос, приближенной универсальности и др., могут быть получены на основании центральной предельной теоремы [5]. Ее содержание в данном случае состоит в том, что распределение нормированной величины $q = \frac{\nu - \bar{\nu}}{\sigma}$ стремится к нормальной функции при $n \to \infty$. Здесь $\bar{\nu}$ — положение максимума; σ^2 — второй момент; под n мы приближенно понимаем полное число колебательных квантов в молекуле.

Для достаточно сложной молекулы n велико, и распределение может быть представлено асимптотическим разложением. Одно из таких разложений, предложенное еще в 1905 г. Эджвортом [5], имеет вид (см. также [2]):

$$I(q) = \varphi(q) - \frac{1}{3!}\frac{\mu_3}{\sigma^3}\varphi^{(3)}(q) + \frac{1}{4!}\left(\frac{\mu_4}{\sigma_4} - 3\right)\varphi^{(4)}(q) + \\ + \frac{10}{6!}\left(\frac{\mu_3}{\sigma^3}\right)^2\varphi^{(6)}(q) - \frac{1}{5!}\left(\frac{\mu_5}{\sigma^5} - 10\,\frac{\mu_3}{\sigma^3}\right)\varphi^{(5)}(q) + \\ + \frac{35}{7!}\frac{\mu_3}{\sigma^3}\left(\frac{\mu_4}{\sigma^4} - 3\right)\varphi^{(7)}(q) - \frac{280}{9!}\left(\frac{\mu_3}{\sigma^3}\right)^3\varphi^{(9)}(q) + \ldots . \tag{4}$$

Здесь $\varphi(q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{q^2}{2}\right)$; $\varphi^{(i)}(q)$ — производная от $\varphi(q)$ порядка i; μ_i — центральные моменты; $\mu_2 \equiv \sigma^2$.

Этот ряд дает разложение $I(q)$ по степеням $1/\sqrt{n}$ с остаточным членом порядка первого отброшенного члена [5]. Для конечных n отклонения от гауссовой формы могут быть заметными, однако для больших n в хорошем приближении можно ограничиться членами порядка $1/n$, т. е. тремя первыми членами (4). В итоге мы получим, что для большого класса сложных молекул спектральная плотность как поглощения, так и излучения представляется в виде одного и того же выражения. Индивидуальные особенности молекул содержатся в моментах μ_i, которые вычисляются из (1). Таким образом, если и можно говорить об универсальности, то только как о предельной. Для высоких температур или для очень сложных молекул распределение стремится к гауссовой форме.

К вопросу о форме полосы можно подойти непосредственно. Положим для простоты $M = \text{const}$; тогда

$$I_{\text{погл}}(t) = Av\,\exp_{[-]}\left[\frac{i}{\hbar}\int\limits_0^t U\,\Delta\,EU^{-1}(s)\,ds\right]; \tag{5}$$

$$\Delta E = \hat{H}_b - \hat{H}_a; \quad U(s) = \exp\frac{is}{\hbar}\,\hat{H}_a .$$

Если применять полуклассическое приближение формально, то мы, во всяком случае, получим приближенно огибающую спектра. Полуклассическое приближение соответствует тому, что в разложении

$$U\Delta EU^{-1} = \Delta E + \frac{is}{\hbar}[\hat{H}_a\Delta E] + \frac{1}{2!}\left(\frac{is}{\hbar}\right)^2[\hat{H}_a[H_a\Delta E]] + \ldots \tag{6}$$

во внимание принимается только первый член. Учет нескольких последующих членов улучшает приближение для огибающей, в частности, автоматически производится учет отклонений от принципа Франка—Кондона.

3. Соотношения зеркальности между спектрами поглощения и излучения не носят, конечно, абсолютного характера, но если условиться обрабатывать экспериментальные данные определенным образом, откладывая в спектре поглощения $\frac{\varkappa_\nu}{\nu}$, а в спектре люминесценции $\frac{W_\nu}{\nu^4}$, то в этом случае зеркальность соответствует симметрии матричных элементов и ее анализ может привести к некоторым соотношениям между $\hat{H}_a$, $\hat{H}_b$ и M. Помимо этого, для нас существенным представляется не только раскрытие условий зеркальности, но и обнаружение возможности рассматривать зеркальность первого и второго рода с единой точки зрения, что ранее вообще оспаривалось [6]. Анализ условий зеркальности приводит к выводу, что обе зеркальности скорее являются исключением, чем правилом. Условия зеркальности в шкале λ приводят, в частности, к такой формуле

для λ_s-линии симметрии:

$$\lambda_s = \frac{hc}{h\nu_0 - \frac{\hbar}{2} \Sigma \Gamma_j \operatorname{cth} \frac{\beta\omega_j\hbar}{2}}, \tag{7}$$

$$\Gamma_j = \omega_j(a) - \omega_j(b).$$

Так как обычно $\Gamma_j > 0$, то из (7) получаем, что частота чисто электронного перехода смещена в сторону максимума поглощения, что согласуется с экспериментом [7]. Физический смысл этого смещения заключается в том, что при переходе в быстрой подсистеме, меняется нулевая энергия.

В заключение укажем, что в рамках данного метода могут быть сделаны качественные, а в некоторых случаях и полуколичественные выводы для некоторых других задач, например, таких как температурная зависимость полос, температурная зависимость квантового выхода люминесценции, влияние растворителя на спектры молекул и др.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Ельяшевич М. А., Успехи физ. наук, 71, 156 (1960).
2. Lax M., J. Chem. Phys., 20, 1752 (1952). (Перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», стр. 42.— ИЛ, М., 1957).
3. Степанов Б. И., Изв. АН БССР, № 5, 65 (1954).
4. Вавилов С. И., Собр. соч., т. 1, статья 8.— Изд. АН СССР, М., 1954.
5. Крамер Г., Математические методы статистики.— ИЛ, М., 1948.
6. Непорент Б. С., Докл. АН СССР, 119, 682 (1958).
7. Борисевич Н. А., Докл. АН СССР, 99, 695 (1954).

Д. Н. ШИГОРИН, Н. А. ЩЕГЛОВА и Н. С. ДОКУНИХИН

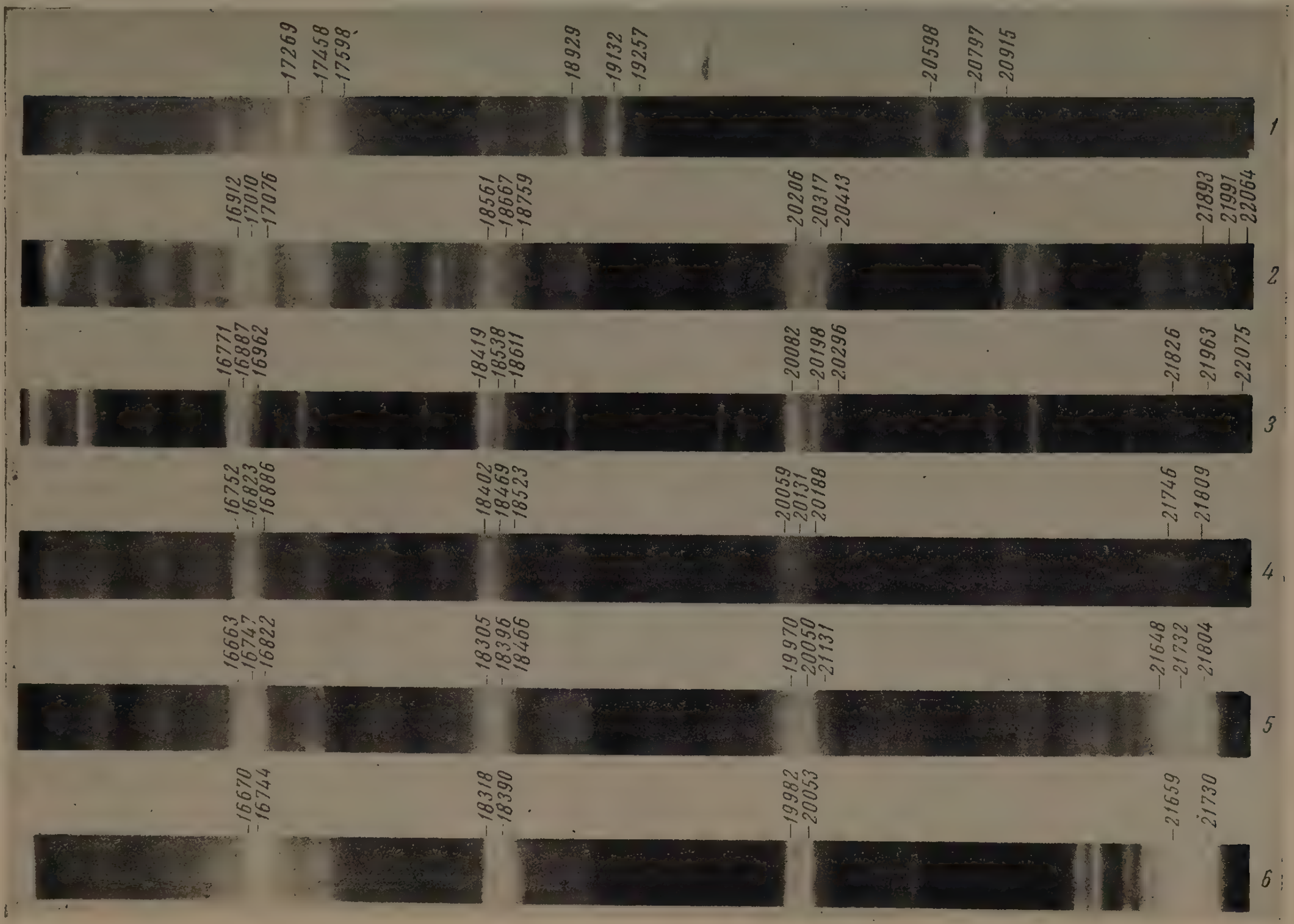
СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА В ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ

Настоящая работа посвящена изучению строения и взаимного влияния атомов и групп в возбужденных молекулах по их спектрам люминесценции.

Нами было показано [1], что для решения этих задач может быть успешно использован метод замороженных растворов Шпольского [2], позволяющий получить электронные спектры с тонкой колебательной структурой.

В настоящей работе с указанной целью были изучены спектры люминесценции α- и β-галоидопроизводных (F, Cl, Br, J) антрахинона в растворах *н*-парафинов при 77°K ($c = 10^{-4} \div 10^{-5}$ моль $л^{-1}$ при возбуждении $\lambda_{Hg} = 313$ mμ). Учитывая особенности строения α- и β-галоидопроизводных антрахинона, следует ожидать существенных различий в их спектрах. α-Замещение атома водорода на атом галоида приводит к существенной неравноценности двух карбонильных групп антрахинонового кольца, так как одна из групп $C{=}O$ и $> C - Hal$ могут заметно влиять друг на друга через π-электронное взаимодействие, поскольку они одновременно взаимодействуют с одним и тем же атомом углерода. Этого нет у β-производных, поэтому их карбонильные группы являются почти равноценными. Необходимо также учитывать влияние природы атома галоида на спектры

К докл. Д. Н. Шигорина, Н. А. Щегловой и Н. С. Докунихина



Спектры люминесценции антрахинона и его галоидопроизводных в гептане при 77° K $\lambda_{Hg} = 313 m\mu$ (ИСП-67): *1* — α-фторантрахинон, *2* — β-фторантрахинон, *3* — антрахинон

α- и β-замещенных антрахинона. Известно, что электроотрицательность атомов уменьшается при переходе от фтора ($E = 4$) к йоду ($E = 2{,}4$). Электроотрицательности йода и углерода ($E = 2{,}5$) близки. В связи с этим и вероятность участия неподеленных электронных пар галоидов в π-электронном взаимодействии будет возрастать при переходе от фтора к йоду, что находится в соответствии с затратой энергии на их возбуждение.

Таким образом, для атома F характерен сильный индуктивный эффект, который может привести к некоторой деформации π-электронной плотности у ближайших атомов углерода, что эквивалентно некоторому укорочению сопряженной цепи. Поэтому введение фтора может привести к смещению полос в коротковолновую область спектра. Для атомов Cl, Br и, особенно, J характерным является участие неподеленных электронных пар в π-электронном взаимодействии молекулы, что может привести к удлинению цепи сопряжения и, следовательно, к смещению полос в сторону длинных волн. Указанные различия в поведении атомов галоида особенно сильно должны проявляться в возбужденном состоянии молекул.

Существенно отличающиеся размеры атомов галоидов также могут привести к неодинаковому их влиянию на спектры люминесценции α-галоидопроизводных антрахинона. Если атом F по своим размерам ($R_в = 1{,}35$ Å) не может проявлять стерического деформирующего влияния на группу C = O, то атомы Cl и, особенно, Br и J ($R_в = 2{,}15$ Å) будут оказывать таковое. Между атомами галоидов (Cl и Br и, особенно, J), имеющими большие атомные радиусы, и атомом кислорода группы C=O возникают силы отталкивания, приводящие к искажению валентных углов связей $>$C =O и $>$C—X и некоторому изменению электронного состояния групп. Это действительно имеет место в аналогичных молекулах. Следует ожидать также, что природа и положение атомов галоида в кольце антрахинона должны оказывать влияние на интенсивность и характер ее изменения в электронно-колебательных спектрах молекул.

Проведенное экспериментальное исследование спектров люминесценции галоидопроизводных антрахинона подтвердило высказанные выше предположения. Тонкая колебательная структура была получена для всех α- и β-моногалоидопроизводных.

Соответствующие компоненты электронно-колебательных полос (как и в спектрах других производных антрахинона с тонкой колебательной структурой) отстоят друг от друга в среднем на расстоянии 1665 см$^{-1}$, которое характеризует частоту валентного колебания группы C=O в основном электронном состоянии. Однако спектры α-хлор, α-бром и α-йодантрахинона были менее богаты линиями и имели сплошной фон в длинноволновой части спектра (см. таблицу и рисунок). Спектры этих α-галоидопроизводных сходны между собой и во многих отношениях напоминают спектры антрахинона.

Спектр α-фторантрахинона резко отличается от спектров остальных α-галоидопроизводных антрахинона. Диффузность полос возрастает при переходе от октана к гексану, в то время как для других α-галоидопроизводных и антрахинона наблюдается обратная картина. В растворе октана обнаруживается дублетное расщепление наиболее интенсивных компонент главных максимумов. В отличие от других α-моногалоидозамещенных, в спектрах α-фторантрахинона наблюдается значительное смещение в коротковолновую область положения главных максимумов спектра по сравнению с главными максимумами спектра антрахинона ($\Delta\nu = 480 \div 630$ см$^{-1}$).

В спектре α-фторантрахинона, кроме интенсивных главных максимумов, смещенных по отношению к соответствующим максимумам антрахинона в сторону коротких волн, наблюдаются также менее интенсивные полосы, по структуре и положению совпадающие с главными полосами антрахинона.

Далее оказалось, что в спектре 1,5-дифторпроизводного слабые максимумы, характерные для антрахинона, исчезают.

Положение (ν, см$^{-1}$) компонент в главных максимумах спектров моногалоидозамещенных антрахинона в гептане при 77°К

Номер максимума	Номер компоненты	α-фтор-антрахинон	β-фтор-антрахинон	Антрахинон	β-хлор-антрахинон	β-бром-антрахинон	β-йод-антрахинон
Начальная полоса	1	—	22064 сл	22075 сл	—	21804 оч. инт	21730 оч. инт
	2	—	21991 ср	21963 сл	21809 оч. сл	21732 оч. инт	21659 оч. инт
	3	—	21893 сл	21826 сл	21746 сл	21648 ср	—
1	1	20915 ср	20413 оч. сл	20296 сл	20188 ср	20131 инт	20053 инт
	2	20797 инт	20317 инт	20198 инт	20131 инт	20050 инт	19982 инт
	3	20598 ср	20206 инт	20082 инт	20059 инт	19970 сл	—
2	1	19257 сл	18759 оч. сл	18611 сл	18523 ср	18466 ср	18390 инт
	2	19132 инт	18667 инт	18538 инт	18469 ср	18396 ср	18318 инт
	3	18929 инт	18561 инт	18419 инт	18402 ср	18305 сл	—
3	1	17598 сл	17076 оч. сл	16962 сл	16886 ср	16822 ср	16744 ср
	2	17458 инт	17010 ср	16887 инт	16823 ср	16747 ср	16670 ср
	3	17269 инт	16912 ср.	16771 оч. инт	16752 ср	16663 сл	—

С другой стороны, в спектрах 1,5-дихлор-, 1,5-дибром- и 1,5-дийодпроизводных тонкая колебательная структура не наблюдается. Спектры этих соединений становятся сходными с диффузной областью спектров α-хлор-, α-бром- и α-йодпроизводных антрахинона. Эти факты можно объяснить на основании предположения о существовании двух электронных $n \rightarrow \pi^*$-переходов для α-моногалоидопроизводных антрахинона, связанных с наличием в этих соединениях двух неравноценных карбонильных групп. Значения вероятностей (интенсивностей) этих $n \rightarrow \pi^*$-переходов сильно зависят от состояния групп C=O. В случае α-хлор-, α-бром- и α-йодмонопроизводных антрахинона спектр с тонкой колебательной структурой, сходный со спектром антрахинона, по-видимому, обязан переходу свободной группы C=O, а переход, связанный с другой группой C=O, имеет небольшую вероятность и проявляется в виде сплошного спектра; это, по-видимому, связано с сильной деформацией связи C=O в результате действия стерического фактора и с участием неподеленной электронной пары атома галоида, которое рассматривалось выше. С этой точки зрения можно объяснить отсутствие спектра с тонкой колебательной структурой и у дигалоидопроизводных (Cl, Br, J).

В спектре α-фторпроизводного антрахинона проявляются оба электронных перехода, причем $n \rightarrow \pi^*$-переход несвободной группы C=O проявляется со значительно большей вероятностью. Это, по-видимому, объясняется тем, что атом фтора, имеющий небольшой радиус, не оказывает на карбонильную группу (расположенную в α-положении) деформирующего стерического влияния и в соответствии со своей природой действует как электроотрицательный атом (индуктивный эффект), а его неподеленные электронные пары не принимают участия в π-электронном взаимодействии системы. Это способствует увеличению электронного заряда на атоме кислорода группы C=O, что, по-видимому, приводит к возрастанию в ней вероятности $n \rightarrow \pi^*$-перехода.

Спектры люминесценции β-галоидопроизводных антрахинона обнаруживают тонкую колебательную структуру (см. таблицу и рисунок). Влияние растворителя проявляется в различной мультиплетности главных электронно-колебательных полос и изменении относительной интенсивности их компонент.

Влияние природы атома галоида, находящегося в β-положении, проявляется в спектрах люминесценции в том, что при переходе от фтора к хлору, брому и йоду положение всех компонент главных максимумов закономерно сдвигается в длинноволновую сторону (на 100 ÷ 150 см$^{-1}$). Антрахинон занимает промежуточное положение между β-фторантрахиноном и β-хлорантрахиноном (см. таблицу), что находится в полном согласии с вышесделанными предположениями. Участие неподеленных электронных пар атомов йода и брома в π-электронном взаимодействии системы в момент испускания молекулами света приводит к иному закону распределения интенсивностей полос в спектрах, отличному от закона их распределения в спектрах антрахинона и его α- и β-производных, имеющих спектры с тонкой колебательной структурой. Если в последних случаях при переходе от фиолетовой к красной области спектра интенсивность полос сначала возрастает, а по достижении некоторого максимума снова убывает, то в спектрах β-бром- и, особенно, β-йодпроизводных наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полос (см. рисунок).

В спектрах β-бром- и β-йодантрахинона наиболее интенсивными являются коротковолновые полосы, что объясняется, в согласии с принципом Франка—Кондона, малым изменением межъядерного равновесного расстояния для возбужденного электронного уровня. Поэтому в случае β-бром- и β-йодпроизводных антрахинона $0'' - 0'$-переход разрешен вследствие принципа Франка—Кондона. Для точного определения частоты $0''$—$0'$-перехода необходимо знать спектры поглощения соединений в тех же условиях, но это пока сделать не удается. Если принять за $0''$—$0'$-переход первые наиболее интенсивные коротковолновые полосы в спектрах β-бром- и β-йодпроизводных, то значения частот, соответствующих чисто электронным переходам, будут равны 21730 см$^{-1}$ (β-йод) и 21804 см$^{-1}$ (β-бром).

Таким образом, в возбужденных молекулах β-бром- и, особенно, β-йодпроизводных антрахинона, благодаря эффективному участию неподеленных электронных пар атомов галоида (вследствие возможного $n - \pi^*$-перехода), не происходит существенных изменений в распределении электронной плотности в группах C=O, в отличие от антрахинона и других его производных. С этим, по-видимому, связано увеличение относительного выхода люминесценции для β-бром- и β-йодпроизводных. Для большинства моногалоидопроизводных антрахинона наблюдается фосфоресценция (с длительностью послесвечения от 2 до 10 секунд). Этот вопрос требует специального исследования.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Цитированная литература

1. Шигорин Д. Н., Щеглова Н. А., Нурмухаметов Р. Н., Докунихин Н. С., Докл. АН СССР, **120**, 1242 (1958); Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 37 (1959).
2. Шпольский Э. В., Гирджияускайте Э. А., Климова Л. А., Матер. 10-го Всесоюзного совещания по спектроскопии, стр. 24.—Изд. Львовск. ун-та, Львов, 1957.

КНИГИ ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИМ НАУКАМ, НАМЕЧЕННЫЕ К ВЫПУСКУ В 1960 ГОДУ ИЗДАТЕЛЬСТВОМ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Для информации читателей журнала о книгах, готовящихся к изданию, с настоящего номера начинается публикация списка книг по физике и математике, которые Издательство Академии наук СССР предполагает выпустить в 1960 году. В других журналах Издательства АН СССР будут публиковаться списки книг, соответствующих тематике того или иного журнала.

Помещаемый ниже список может быть использован для предварительного заказа литературы.

Для заказа книг следует отметить в списке нужные Вам названия и проставить количество или выписать их в виде отдельного письма и направить заказ за Вашей подписью по одному из адресов, приведенных в конце списка.

По выходе книг из печати Ваш заказ будет выполнен наложенным платежом.

АЛЬПЕРТ Я. Л. **Распространение радиоволн и ионосфера.** Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн Академии наук СССР. 29 л. 22р.

Анализ газов в металлах. Труды Комиссии по аналитической химии. Том XV. Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Академии наук СССР. 17 л. 12 р.

В книге освещены методы определения примесей газов (водорода, кислорода, азота) в металлах, которые имеют большое значение в производстве чистых металлов и полупроводниковых материалов.

Анализ геотектонического развития и сейсмичности Кавказа. Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта Академии наук СССР. 30 л. 23 р.

Атлас сейсмичности территории СССР. Совет по сейсмологии Академии наук СССР. 22 л. 17 р.

БАЧИНСКИЙ А. И. **Избранные труды.** Отделение физико-математических наук Академии наук СССР. 19,5 л. 15 р.

Том содержит наиболее крупные работы автора по термодинамике и молекулярной физике.

БЕЛЯКОВ М. В. **и др. Таблицы эллиптических интегралов.** (В двух томах). Вычислительный центр Академии наук СССР.

Том I. 57 л. 42 р.

Том II. 60 л. 44 р.

БЕРШТЕЙН С. Н. **Собрание сочинений.** Том III. Дифференциальные уравнения, вариационное исчисление и геометрия. Математический институт им. В. А. Стеклова Академии наук СССР. 31 л. 22 р.

БЕРЕСНЕВ Б. И. **и др. Некоторые вопросы больших пластических деформаций при высоких давлениях.** Институт физики высоких давлений Академии наук СССР. 4,5 л. 3 р. 50 к.

Бетатронная гамма-дефектоскопия стали. Сборник статей. Институт физики металлов Академии наук СССР. 7 л. 5 р.

Сборник посвящен описанию физических основ бетатронной дефектоскопии стали, методике и аппаратуре для дефектоскопии.

Бюллетень Всесоюзного астрономо-геодезического общества. № 26(33). 4,5 л. 3 р. 15 к.

Сборник включает статьи по теории тяготения, исследованию Луны и результатам наблюдений комет, болидов, метеорных потоков и серебристых облаков.

Бюллетень Всесоюзного астрономо-геодезического общества. № 27(34). 3,5 л. 2 р. 50 к.

Сборник статей, посвященных результатам наблюдений планет, лунных затмений и метеоров.

Бюллетень Совета по сейсмологии Академии наук СССР. № 8. Вопросы сейсмического районирования. 18,5 л. 13 р.

В выпуске помещены доклады, посвященные методике сейсмического районирования, и схемы сейсмического районирования большинства сейсмоактивных зон СССР.

Бюллетень Совета по сейсмологии Академии наук СССР. № 9. Сборник статей по проблеме цунами. 10,5 л. 7 р.

Сборник посвящен изучению цунами (разрушительных прибрежных волн, возникающих при землетрясениях в океанах), описанию новой аппаратуры для экстренной регистрации цунами, исследованиям Курило-Камчатского побережья, подверженных действию цунами.

Бюллетень Совета по сейсмологии Академии наук СССР. № 10. Вопросы сейсмотектоники Прибайкалья и смежных территорий. 13,5 л. 10 р.

Выпуск посвящен сейсмическому исследованию северо-восточных областей СССР, а также Забайкалья и территории Монгольской Народной Республики. В нем помещены материалы по изучению районов, где недавно происходили землетрясения, обследованию действующих вулканов, исследованию связи между геологическим строением земной коры в этих районах и их сейсмической активностью.

ВАГРАМЯН А. Т., СОЛОВЬЕВА З. А. **Методы исследования электроосаждения металлов.** Институт физической химии Академии наук СССР. 25 л. 19 р.

БАГРАМЯН А.Т., ПЕТРОВА Ю.С. **Физико-механические свойства электролитических осадков.** Институт физической химии Академии наук СССР. 12,5 л. 9 р.

Вариации интенсивности космических лучей. Труды Якутского филиала Академии наук СССР. Вып. 3. (Серия физическая). 12 л. 9 р.

В сборнике помещены статьи, посвященные теоретическим и экспериментальным исследованиям суточных и сезонных вариаций космических лучей в г. Якутске по программе научных наблюдений Международного геофизического года.

ВЕЙЛЕР С. Я., ЛИХТМАН В. И. **Смазочное действие при обработке металлов давлением.** Институт физической химии Академии наук СССР. 20 л. 13 р.

Вопросы инженерной сейсмологии. Вып. 3. Труды Института физики Земли им. О. Ю. Шмидта Академии наук СССР. Вып. 10. 14 л. 10 р.

Сборник статей по прикладной сейсмологии. В статьях исследованы вопросы, имеющие значение при проектировании и строительстве сооружений в сейсмически-активных районах.

Вопросы космогонии. Том VII. Астрономический совет Академии наук СССР. 22л. 17 р.

Сборник статей, посвященных проблеме происхождения Солнечной системы, эволюции и составу звезд, физике туманностей и др.

Вопросы теоретической сейсмологии и физики земных недр. Труды Института физики Земли им. О. Ю. Шмидта Академии наук СССР. № 11. 13 л. 9 р.

Сборник статей, посвященных исследованию физики земных недр и сейсмологии. Рассматриваются свойства вещества при высоких давлениях и температурах, исследуется распространение механических возмущений в упругих средах.

Вычислительная математика. Сборник № 6. Вычислительный центр Академии наук СССР. 7 л. 5 р.

Сборник посвящен различным вопросам прикладной математики. В нем рассмотрены методы решения некоторых дифференциальных уравнений и представления сложных математических функций в виде, удобном для машинных вычислений.

ГАМБУРЦЕВ Г. А. **Избранные труды.** Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта Академии наук СССР. 30 л. 23 р.

ГУБИН И. Е. **Закономерности сейсмических проявлений на территории Таджикистана.** Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта Академии наук СССР. 40 л. 30 р.

ДЖЕЛЕПОВ Б. С., ДРАНИЦЫНА Г. Ф. **Свойства атомных ядер.** Вып. 3. Систематика энергий β-распада. Радиевый институт Академии наук СССР. 4 л. 2 р. 80 к.

Работа представляет собой обзор литературы о полуэмпирических и эмпирических соотношениях для масс ядер. В ней подробно рассматриваются расчетные и экспериментальные данные об энергиях β-распада.

Дислокация в кристаллах. Библиографический указатель. Сектор сети специальных библиотек Академии наук СССР. 11 л. 6 р.

В указатель включены монографии, сборники, обзоры и статьи, опубликованные в период 1934—1958 гг.

ЕПИНАТЬЕВА А. М. **Изучение продольных сейсмических волн, распространяющихся в реальных слоистых средах.** Труды Института физики Земли им. О. Ю Шмидта Академии наук СССР. № 13. 16 л. 11 р. 50 к.

ЖОНГОЛОВИЧ И. Д., АМЕЛИН В. М. **Сорник таблиц и номограмм для обработки наблюдений искусственных спутников Земли.** Институт теоретической астрономии Академии наук СССР. 12 л. 9 р. 40 к.

Землетрясения на территории СССР. Совет по сейсмологии Академии наук СССР. 38 л. 28 р.

Исследования по жаропрочным сплавам. Том VI. Институт металлургии им. А. А. Байкова Академии наук СССР. 24 л. 18 р.

В томе изложены основные проблемы жаропрочности: теоретические и экспериментальные работы в области физики твердого тела, изменения физических свойств металлов в процессах ползучести, свойства материалов в зависимости от степени их легирования, исследования структуры диффузионных покрытий различных материалов и сплавов, теория спекания металлокерамических материалов.

Исследования по коррозии металлов. Вып. 6. Коррозия и защита металлов в природных условиях. Институт физической химии Академии наук СССР. 29 л. 22 р.

История естествознания в России. Том II. Часть 1. Институт истории естествознания и техники Академии наук СССР. 56 л. 35 р.

В книге на основании многочисленных печатных и архивных источников изложена история математики, механики, астрономии, физики и химии в России во второй половине XIX— начале XX века.

КЕЙЛИС-БОРОК В. И. **Интерференционные волны в многослойной упругой среде.** Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта Академии наук СССР. 11,5 л. 8 р.

КЛИНОВ Ф. Я. **Твердая фаза воды в атмосфере при низких температурах** (от —35° до —58° С). Институт прикладной геофизики Академии наук СССР. 10 л. 7 р.

КОЛЮБАКИН В. В., ЛАПИНА М. И. **Обзор способов решения прямой и обратной задачи магнитной разведки.** Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта Академии наук СССР. 20,5 л. 15 р.

КОРОЛЬКОВ А. М. **Литейные свойства металлов и сплавов.** Институт металлургии им. А. А. Байкова Академии наук СССР. 18 л. 13 р.

Кристаллизация металлов. Институт машиноведения Академии наук СССР. 24 л. 18 р.

В сборнике помещены доклады, посвященные проблеме процесса кристаллизации металлов, который определяет его первичную структуру и оказывает значительное влияние на его свойства. Этот процесс связан с большинством дефектов, которые получаются в отливках, слитках и сварных соединениях.

КУДРЯВЦЕВ Л. Д. **Прямые и обратные теоремы вложения.** Приложения к решению вариационным методом эллиптических уравнений. Труды Математического института им. В. А. Стеклова Академии наук СССР. Том 55. 10 л. 7 р.

ЛУКЬЯНОВИЧ В. М. **Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях (методика и применение).** Институт физической химии Академии наук СССР. 20 л. 15 р.

Метеоритика. Вып. XVIII. Комитет по метеоритам Академии наук СССР. 11 л. 8 р.

Сборник статей, посвященных исследованиям происхождения, физических свойств, химического состава и условий падения на Землю метеоритов.

Метеоритика. Вып. XIX. Комитет по метеоритам Академии наук СССР. 12 л. 9р.

Сборник статей, посвященных исследованиям возраста, состава и условий падения метеоритов. Описана коллекция метеоритов Софийского университета.

Некоторые вопросы методики сейсмической разведки палеозойского фундамента в Западной Сибири. Труды Института физики Земли им. О. Ю. Шмидта Академии наук СССР. Вып. 12. 5 л. 3 р.

В статьях сборника на основании изучения палеозойского фундамента Западной Сибири приведены результаты геологических исследований методами сейсмической разведки; проанализирована методика подобных работ и описана новая высокочастотная аппаратура.

Некоторые вопросы физики пластичности кристаллов. Институт кристаллографии Академии наук СССР. 13 л. 9 р.

Сборник обзорных статей по современным исследованиям прочности и пластичности металлических кристаллов при различных температурах и внешних воздействиях. Освещаются экспериментальные данные и современные теоретические представления о процессах, определяющих пластическое течение кристаллических тел.

ОСИПОВ К. А. **Вопросы теории жаропрочности металлов и сплавов.** Институт металлургии им. А. А. Байкова Академии наук СССР. 18 л. 13 р.

ПРЕДВОДИТЕЛЕВ А. С. **О некоторых случаях фронтового протекания физических процессов.** Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского Академии наук СССР. 12 л. 9 р.

Результаты наблюдений Марса во время великого противостояния 1956 года в СССР. Астрономический Совет Академии наук СССР. 12 л. 9 р.

Сборник статей, посвященных результатам обработки данных визуального и фотографического исследований Марса в период великого противостояния в 1956 г., выполненных советскими учеными.

РОЗЕНФЕЛЬД И. Л. **Атмосферная коррозия металлов.** Институт физической химии Академии наук СССР. 30 л. 22 р.

Роль перекисей и кислорода в начальных стадиях радиобиологического эффекта. Институт биофизики Академии наук СССР. 11 л. 7 р. 70 к.

В сборнике помещены статьи, написанные специалистами разных областей знания — радиобиологами, химиками, физиками. В них всесторонне обсуждается роль перекисей и кислорода в механизме действия радиации на организмы, рассматриваются многие дискуссионные вопросы, в частности, причины так называемого кислородного эффекта, т. е. повышения чувствительности организмов к излучениям при увеличении содержания кислорода, возможность возникновения цепных реакций и пр.

Сборник статей по кинетике и катализу. Отделение химических наук Академии наук СССР. 21 л. 16 р.

Сборник содержит статьи по вопросам кинетики гомогенных и гетерогенных реакций, изотопного обмена, кинетики полимеризации и окисления, расчета энергии связи атомов с катализатором, алюмосиликатного катализа и др.

Сборник статей по строению вещества и спектроскопии. Отделение химических наук Академии наук СССР. 9 л. 7 р.

Сборник содержит статьи, посвященные спектроскопическим методам исследования строения молекул, изучению водородной связи, изотопным эффектам, вопросам магнетохимии и химии комплексных соединений.

СЕЛИНОВ И. П. **и др. Изотопы. Справочные таблицы по физике атомного ядра.** (В двух книгах). Отделение физико-математических наук Академии наук СССР.

Книга 1. 24 л. 16 р.
Книга 2. 26 л. 18 р.

СЛУЦКИЙ Е. Е. **Избранные труды по теории вероятностей и математической статистике.** Математический институт им. В. А. Стеклова Академии наук СССР. 18 л. 14 р.

СОКОЛИК А. С. **Самовоспламенение, горение и детонация газов. Кинетические основы теории горения.** Институт химической физики Академии наук СССР. 32 л. 23 р.

Таблицы функций Лежандра. $P\,-\frac{1}{2}+jT(x)$. Вычислительный центр Академии наук СССР. 32 л. 24 р.

Труды Института металлургии им. А. А. Байкова Академии наук СССР. Том VI. Металлургия, металловедение, физико-химические методы исследования. 12,5 л. 9 р.

В сборнике помещены статьи по физике металлов и сплавов, в которых приводятся результаты исследований различных свойств разбавленных твердых растворов на основе железа, эмпирические данные о сверхпроводниках; описываются новая методика исследований и применяемая аппаратура.

Труды Института океанологии Академии наук СССР. Том XXXVII. Долгосрочные гидрометеорологические прогнозы. 16,5 л. 12 р.

Сборник работ, посвященных физике атмосферы, долгосрочным прогнозам погоды и водному режиму Каспийского моря.

Труды Института физики Земли им. О. Ю. Шмидта Академии наук СССР. № 9. Методы детального изучения сейсмичности. Итоги Таджикской экспедиции. 24 л. 18 р. 50 к.

Выпуск представляет собой монографию,

обобщающую результаты работы Таджикской комплексной сейсмологической экспедиции (1955—1957 гг.). В ней изложена методика определения координат эпицентров землетрясений, описана новая аппаратура, рассмотрены различные вопросы проблемы сейсмичности.

Труды Морского гидрофизического института Академии наук СССР. Том XVIII. Теория волн и течений. 14 л. 10 р.

В сборнике помещены работы по теории распространения морских волн при различных условиях, основанные на материалах исследований, проведенных в 1957—1958 гг. в Лаборатории волн и течений Морского гидрофизического института.

Труды Морского гидрофизического института Академии наук СССР. Том XIX. Химия моря. Гидрология. Геология моря. 10 л. 7 р.

В сборнике работ по вопросам химии, гидрологии и геологии моря приводятся результаты определения органического углерода в водах северо-восточной части Атлантики. Дается описание нового метода определения содержания меди в морской воде, приводятся результаты наблюдений, выполненных на экспедиционном судне «М. Ломоносов».

Труды Морского гидрофизического института Академии наук СССР. Том XX. Физика и техническая физика моря. 10 л. 7 р.

Сборник статей по теории морских волн, исследованию импульсных напряжений в воде и условиям мореплавания. Описаны новые гидрофизические приборы.

Труды Физического института им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР. Том XII. Исследования по оптике. 22,5 л. 17 р.

Том содержит работы по теории люминесцентных растворов и по теоретическому и экспериментальному исследованию оптических спектров углеводородов, а также статью по исследованию инфракрасных спектров стеклообразующих веществ.

Труды Физического института им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР. Том XIII. Теория ускорителей и фотоядерные реакции. 16,5 л. 12 р.

Том содержит фундаментальные работы по теории ускорителей элементарных частиц и работу по экспериментальному систематическому исследованию расщепления ядер гелия под действием фотонов.

Физика диэлектриков. Труды второй Всесоюзной конференции, состоявшейся 20—27 ноября 1958 г. Физический институт им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР. 40 л. 30 р.

В сборник включены доклады отечественных и иностранных (Польши, Чехословакии, ГДР, Франции, США, Швейцарии) ученых, посвященные исследованиям физико-химических свойств, электропроводимости, поляризации, фотопроводимости диэлектриков. Часть докладов посвящена вопросам получения новых материалов и применения диэлектриков в технике.

Физика моря. Гидрология. Труды Морского гидрофизического института Академии наук СССР. Том XXII. 8 л. 6 р.

Сборник содержит результаты исследований, выполненных на дизельэлектроходе «Обь», и теоретический анализ этих результатов; рассматриваются вопросы морских течений, распространения звука в океане, гидрохимии и др.

Физико-химические и структурные основы биологических явлений. Институт биофизики Академии наук СССР. 10,5 л. 7 р.

В сборник вошли статьи по актуальной проблеме биологии—физико-химической и структурной основе самых разнообразных биологических процессов. Он состоит из разделов: Высокомолекулярные соединения и биологические структуры; Вопросы биофизики органов чувств и явления возбуждения; Механизм биологического действия радиации.

Физико-химические основы производства стали. Институт металлургии им. А. А. Байкова Академии наук СССР. 41 л. 30 р.

Сборник посвящен вопросам теории восстановления окислов и раскисления стали, вопросам природы металлических растворов и др.

Указатель содержания физической части «Журнала русского физико-химического общества» за все время его существования (с 1873 по 1930 г.). Институт истории естествознания и техники Академии наук СССР. 20 л. 15 р. 50 к.

В указателе даются библиографические сведения об оригинальных статьях русских ученых, опубликованных в журнале за 57 лет его существования, а также иностранных ученых, работы которых в нем систематически реферировались.

ФРЕНКЕЛЬ Я. И. **Собрание избранных трудов.** Том III. Дифференциальные уравнения, вариационное исчисление, геометрия. Отделение физико-математических наук Академии наук СССР. 21 л. 16 р. 20 к.

ФРИДКИН В. М., ЖЕЛУДЕВ И. С. **Фотоэлектреты и электрофотографический процесс.** Институт кристаллографии Академии наук СССР. 14 л. 10 р.

Монография посвящена теории фотоэлектретов (диэлектриков, приобретающих электрическую поляризацию под действием света и тепла), описанию их свойств. В работе подробно изложены методы получения фотоэлектретов и практическое использование этих новых материалов.

ХОТУНЦЕВ Л. Л. **Физико-химические явления в процессе брикетирования твердого топлива.** Институт горючих ископаемых Академии наук СССР. 15 л. 12 р.

Дополнение к списку

Атом для мира (Научно-популярная серия). 10 л.

Астрономический ежегодник СССР на 1962 г. Институт теоретической астрономии Академии наук СССР. 105 л.

Биофизическое исследование ранних реакций организма на радиационное воздействие. Институт биофизики Академии наук СССР. 14 л.

БОРИСОВ Ю. А., МАКАРОВ Л. О. **Энергия ультразвука** (Научно-популярная серия). 4 л.

БРОНШТЭН В. А. **Атлас рисунков Марса, выполненных в период великого противостояния 1956 г. в СССР.** Всесоюзное астрономо-геодезическое общество Академии наук СССР. 10 л.

Бюллетень Совета по сейсмологии Академии наук СССР. № 11. Разрушительное воздействие камчатского землетрясения 4—5 мая 1959 г. 4 л.

Вопросы распространения радиоволн и ионосфера. Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн Академии наук СССР. 25 л.

Вычислительная математика. Сборник 7. Вычислительный центр Академии наук СССР. 10 л.

ГЕОРГИЕВСКИЙ Ю. С. **и др. Прожекторный луч в атмосфере.** Институт физики атмосферы Академии наук СССР. 22 л.

ГОЛИЦЫН Б. Б. **Избранные труды.** Том 1. Физика. Отделение физико-математических наук Академии наук СССР. 19 л.

ГРОШЕВОИ Г. В. **Технический расчет, проектирование и эксплуатация гальванометров для интегрирующих систем.** Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта Академии наук СССР. 5 л.

Двадцатипятилетие Комиссии по акустике. Труды Комиссии по акустике Академии наук СССР. Вып. 9. 15 л.

ДЖЕЛЕПОВ Б. С. **Деформирование ядра.** 16 л.

ДЖЕЛЕПОВ Б. С. **Свойства атомных ядер.** Вып. 4. Изобарные ядра с массовым числом А — 110. 5 л.

ДЖЕЛЕПОВ Б. С. **Свойства атомных ядер.** Вып. 5. Изобарные ядра с массовым числом А — 140. 5 л.

ЗЕЛЬДОВИЧ Я. Б., РАЙЗЕР Ю. П. **Физическая гидродинамика.** 20 л.

ЗЫРЯНОВА А. И. **Свойства атомных ядер.** Уникальные бетапереходы. 6 л.

ИОФФЕ А. Ф. **Полупроводниковые термоэлементы.** 10 л.

КОЗИК С. М. **Каталог и схематическая карта избранных лунных объектов.** Астрономический совет Академии наук СССР. 2 л.

КОРАБЛЕВ Л. Н. **Лампы с холодным катодом и их применение в радиоэлектронике, автоматике, вычислительной технике и приборостроении.** Физический институт им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР. 4 л.

КОРНИЛОВ И. И. **Физико-химические основы жаропрочности.** Институт металлургии им. А. А. Байкова Академии наук СССР. 36 л.

КУКАРКИН Б. В. **На пути к звездам.** (Научно-популярная серия). 3 л.

ЛАНЖЕВЕН П. **Избранные труды по физике.** (Серия «Классики науки»). 37 л.

НЕЙМАН М. Б. **Атомная энергия и ее применение** (Научно-популярная серия). 10 л.

НЕЙМАН М. Б. **Изотопный кинетический метод.** Институт химической физики Академии наук СССР. 10 л.

Новые инструменты и методы в меридианной астрометрии. Главная астрономическая обсерватория Академии наук СССР. 4 л.

Проблемы акустики речи. Комиссия по акустике Академии наук СССР. 25 л.

Станции в космосе. Сборник статей (Научно-популярная серия). 12 л.

Труды II съезда Всесоюзного астрономо-геодезического общества Академии наук СССР. 16 л.

Труды Международной конференции по космическим лучам (В четырех томах). 60 л.

Труды Морского гидрофизического института Академии наук СССР. Том XXI. Результаты исследований, проведенных на экспедиционном судне «М. Ломоносов» в Атлантическом океане. 25 л.

Труды III Всесоюзного математического съезда. Том V. Математический институт им. В. А. Стеклова Академии наук СССР. 9 л.

Труды XIII совещания по теоретической спектроскопии. Комиссия по спектроскопии Академии наук СССР. 40 л.

Труды 14 Астрометрической конференции СССР. Главная астрономическая обсерватория Академии наук СССР. 34 л.

ФАДЕЕВ Д. К. **Таблицы унитарных представлений федоровских групп.** Труды Математического института В. А. Стеклова Академии наук СССР. Том 56. 7 л.

ШУРЫГИН А. М. **Условия формирования структур юго-восточного Кавказа.** Институт физики Земли О. Ю. Шмидта Академии наук СССР. 12 л.

ЯКОВКИН М. В. **Таблицы квадратов шестизначных чисел.** Вычислительный центр Академии наук СССР. 14 л.

Ваши заказы на книги
просим направлять по адресу:

МОСКВА, ЦЕНТР, Б. ЧЕРКАССКИЙ ПЕР., 2/10
КОНТОРА «АКАДЕМКНИГА», ОТДЕЛ «КНИГА-ПОЧТОЙ»

или в ближайший из магазинов «Академкнига»:

МОСКВА, УЛ. ГОРЬКОГО, 6 (МАГАЗИН № 1); МОСКВА, 1-Й АКАДЕМИЧЕСКИЙ ПРОЕЗД, 55/5 (МАГАЗИН № 2); ЛЕНИНГРАД, ЛИТЕЙНЫЙ ПРОСПЕКТ, 57; СВЕРДЛОВСК, УЛ. БЕЛИНСКОГО, 71-В; КИЕВ, УЛ. ЛЕНИНА, 42; ХАРЬКОВ, ГОРЯИНОВСКИЙ ПЕР., 4/6; АЛМА-АТА, УЛ. ФУРМАНОВА, 129; ТАШКЕНТ, УЛ. КАРЛА МАРКСА, 29; БАКУ, УЛ. ДЖАПАРИДЗЕ, 13

«Академкнига»

Материалы X Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии

(Москва, 19—27 января 1960 г.)

(Продолжение, начало в № 3, 1960 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

А. А. БАШИЛОВ, О. В. ЛАРИОНОВ, М. К. НИКИТИН и В. Б. СМИРНО

ОБРАЗОВАНИЕ Eu^{145} В РЕАКЦИИ ГЛУБОКОГО ОТЩЕПЛЕНИЯ НА Ta

В работе изучалось образование Eu^{145} в реакции глубокого отщепления на тантале, облученном быстрыми протонами с энергией 660 MeV на синхроциклотроне ОИЯИ. Исследование образующихся в реакци радиоактивных изотопов европия производилось по γ-лучам.

Из мишени Ta через 6 час после облучения химически выделялас сумма редких земель, которая далее хроматографически разделялась на фракции индивидуальных редкоземельны элементов. Фракция европия подвергалас повторной хроматографической очистке, после чего переводилась в 0,1 *N* раствор HNO_3, содержащий La^{3+} в качестве удерживающего носителя для предупреждения адсорбции. Из раствора отбирались аликвотные пробы, в которых европиевая и самариевая активности осаждались на гидроокиси лантана; гидроокиси редких земель растворялись в 0,05 *N* HNO_3 и раствор пропускался через хроматографическую колонку (длина 10 см, диаметр 2 мм, смола Дауэкс 50x—12 с размером зерен 10—15 μ). Разделение европия и самария производилось 0,3 *M* лактатом аммония (pH=5,6). Хроматограмма снималась на сцинтилляционном счетчике. Для всех проб получено четкое разделение пиков европия и самария (рис. 1).

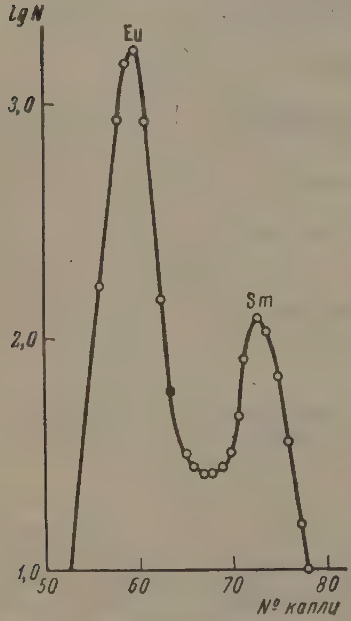


Рис. 1. Хроматограмма европия и самария

Исследование γ-излучения производилось при помощи сцинтилляционного спектрометра с кристаллом NaJ, настроенного на разрешающую способность 8% на линии 660 keV Cs^{137}.

В γ-спектре европиевой фракции мы наблюдали известные γ-линии, принадлежащие Eu^{146} [1], Eu^{147} [2] и Eu^{149} [3]. Кроме того, мы обнаружили γ-лучи с энергией 0,89, 1,66, 1,86 и 2,0 MeV (рис. 2). Интенсивность новых линий убывала во времени с периодом полураспада $T = 5{,}5$ дня. Уже из рассмотрения табличных данных об известных нейтроно-дефицитных изотопах европия вытекало, что данная активность может быть приписана, вероятнее всего, либо Eu^{145}, либо Eu^{144}. Более строгая идентификация данной активности производилась по дочерним продуктам. Прежде всего исследовался γ-спектр выдержанных препаратов европия (~1 года) и при этом был обнаружен характерный спектр излучения Sm^{145} (рентгеновы лучи и γ-лучи с энергией 61 keV). Хроматографическое выделение Sm из указанных препаратов европия подтвердило, что наблюденный спектр действительно принадлежит Sm.

Рис. 2. γ-Спектры европиевой фракции: γ-линии, принадлежащие Eu^{145}, заштрихованы

Рис. 3. Нарастание интенсивности γ-линии с энергией 61 keV Sm^{145} с временем, прошедшим с момента выделения европия: *I* — 87 час; *II* — 110 час; *III* — 254 час

Рис. 4. Кривая нарастания суммарной интенсивности γ-линии Sm^{145}: *1* — по левой шкале, *2* — по правой шкале

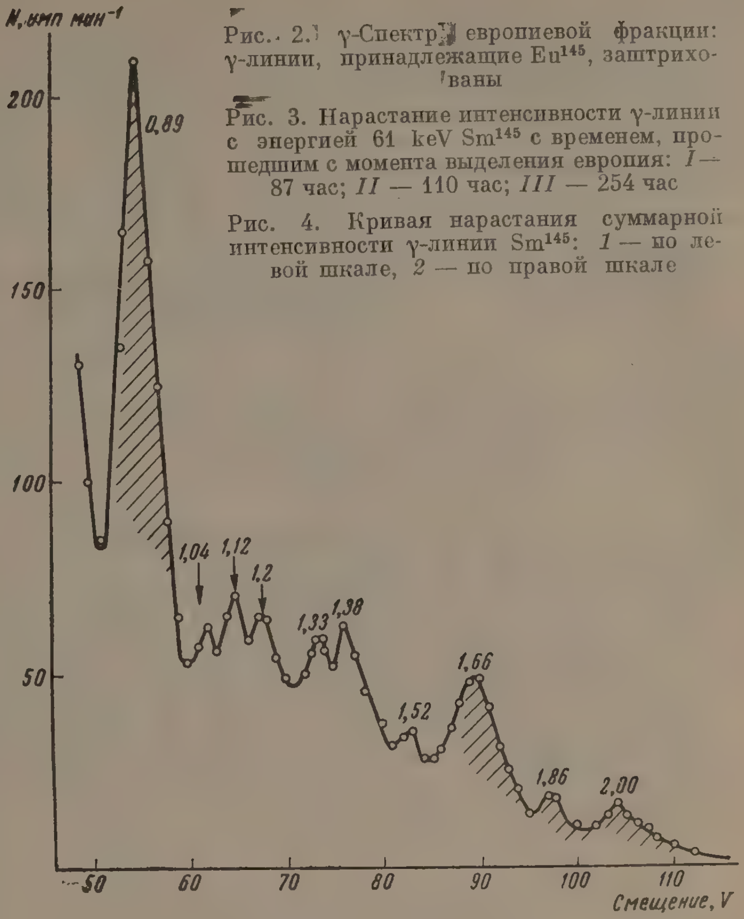


Рис. 2

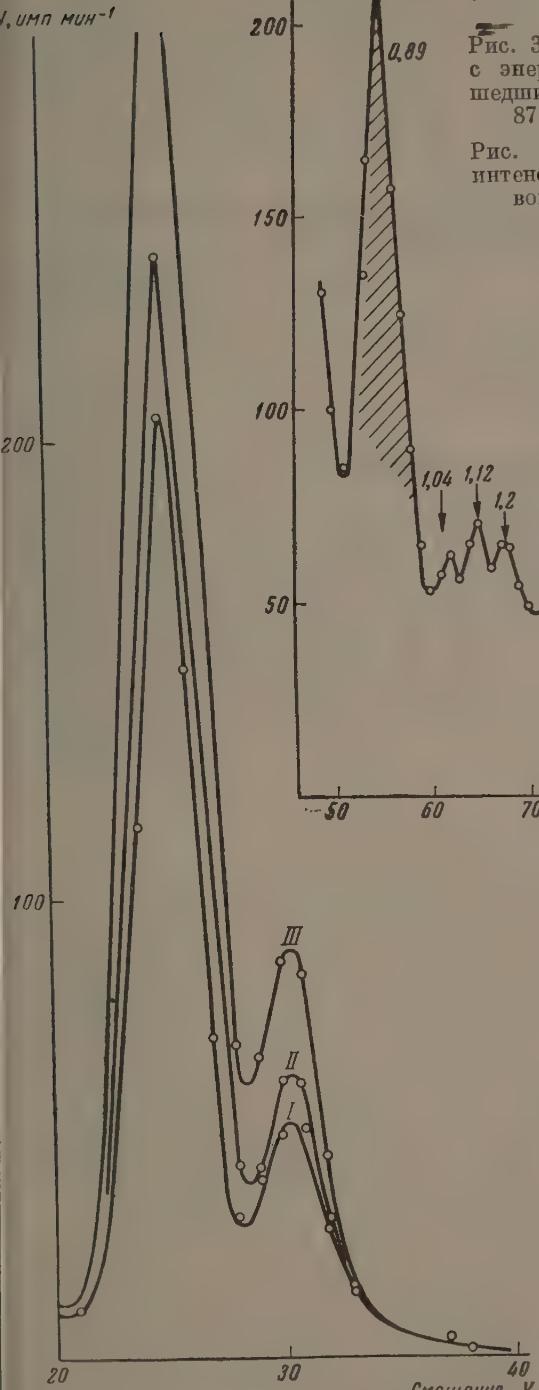


Рис. 3

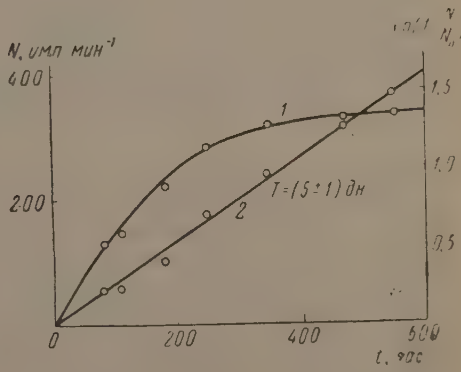


Рис. 4

Таким образом, наблюденная Eu-активность с периодом полураспада 5,5 дня принадлежит, по-видимому, Eu^{145}. Для окончательного доказательства этого предположения был произведен следующий опыт. Аликвотные порции европиевой фракции подвергались хроматографическому разделению в течение ~ 25 дней. Капли, соответствующие пику Sm, тщательно исследовались, причем для уменьшения погрешности измерялась как интенсивность γ-линии Sm^{145}, соответствующая каждой «пиковой» капли, так и суммарная интенсивность γ-линии, соответствующая всему пику. Полученные кривые нарастания интенсивности γ-линии Sm^{145} изображены на рис. 3 и рис. 4. Анализ кривых показывает, что нарастание интенсивности характеризуется периодом полураспада $T = 5{,}5 \pm \pm 1$ день. Отсюда можно заключить, что наблюденная европиевая активность с $T = 5{,}5$ дня принадлежит Eu^{145}.

Указанная идентификация согласуется с данными Хоффа и др. [4], которые нашли, что Eu^{145} имеет период полураспада 5 дней.

Авторы выражают свою признательность И. Б. Станкевичу за выполнение части химических операций и В. Б. Савичеву за помощь в измерениях.

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Антоньева Н. М., Башилов А. А., Джелепов Б. С., Тезисы X Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
2. Антоньева Н. М., Башилов А. А., Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 906 (1958).
3. Антоньева Н. М., Башилов А. А., Джелепов Б. С., Ильин В. В., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 204 (1959).
4. Hoff R. W., Rasmussen I. O., Thompson S. G., Phys. Rev., **83**, 1068 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. В. ГРОШЕВ, А. М. ДЕМИДОВ, В. Н. ЛУЦЕНКО и А. Ф. МАЛОВ

МАГНИТНЫЙ γ-СПЕКТРОМЕТР С ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

В течение нескольких последних лет мы применяли для изучения спектров γ-лучей радиационного захвата тепловых нейтронов в диапазоне энергий $0{,}3 \div 12$ MeV магнитный комптоновский спектрометр с разрешением 2 %. Эти измерения дали много новых сведений о спектрах γ-лучей из реакции (n,γ) [1] и вместе с тем показали, что разрешение применявшегося нами прибора является недостаточным для полного разделения спектра на отдельные линии даже в случае легких ядер. В случае же тяжелых ядер оказалось возможным изучить в основном только общую форму спектра, поскольку лишь незначительная часть его выделялась в виде отдельных γ-линий. Для более детального исследования спектров γ-лучей из реакции (n,γ) необходимы спектрометры, обладающие значительно более высокой разрешающей способностью.

Ниже описывается новый магнитный комптоновский спектрометр, позволяющий измерять спектры γ-лучей в том же интервале энергий с разрешением 0,3% при $h\nu > 2$ MeV. При меньших энергиях разрешение прибора ухудшается, оставаясь все же более высоким по сравнению с разрешением старого спектрометра.

Принципиальная схема спектрометра

На рис. 1 изображена общая схема опыта, в котором новый спектрометр используется для измерения спектров γ-лучей, сопровождающих захват ядрами тепловых нейтронов. Исследуемый образец помещается в касательный канал реактора ИРТ [2] вблизи активной зоны. Диаметр канала равен 150 мм, диаметр образца — 110 мм. Пучок γ-лучей от образца коллимируется несколькими свинцовыми и железными диафрагмами и фильтруется от нейтронов 10-см слоем парафина, смешанного с карбидом бора. В правом конце канала помещена свинцовая пробка. На месте конвертора (K) пучок γ-лучей имеет размеры 45×65 мм. Расходимость пучка не превышает 36′.

Новый прибор основан на том же принципе, что и старый спектрометр. В этих приборах анализируются по энергии комптоновские электроны, вылетающие из конвертора большой площади по направлению падающих γ-лучей. Основное различие между приборами заключается в следующем. В старом спектрометре собирание электронов, вылетающих вперед, и последующий анализ их по энергиям выполняются различными участками одного магнитного поля. Можно показать, что в этих условиях при оптимальных размерах щелей спектрометра разброс собранных электронов по импульсам значительно меньше разброса по импульсам, который допустим, исходя из конечной разрешающей способности анализирующей части спектрометра. Следовательно, в таком приборе собирающая и анализирующая части спектрометра плохо соответствуют друг другу. Если бы мы смогли увеличить разрешающую способность анализирующей части спектрометра без изменения его собирающей части, то улучшили бы резрешающую способность прибора без сколько-нибудь существенного уменьшения его светосилы. В приборе с одним магнитным полем улучшение разрешающей способности можно получить только путем уменьшения ширины щелей или увеличения радиуса прибора, что приводит к уменьшению угла захвата электронов и тем самым существенно снижает светосилу прибора. Поэтому в новом приборе для собирания электронов с конвертора и их энергетического анализа используются не

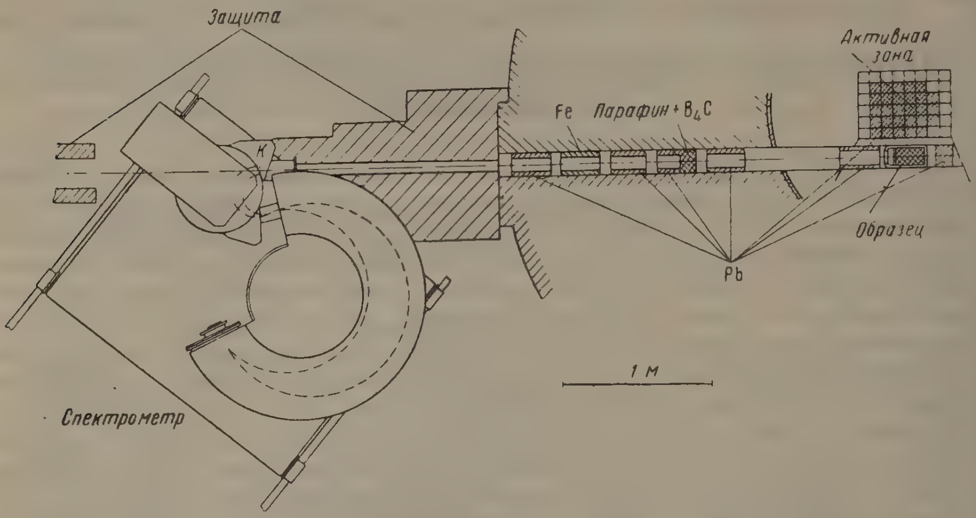


Рис. 1. Общая схема опыта. K — конвертор спектрометра

одно, а два различных магнитных поля. Это позволяет выбрать для каждой из двух частей прибора наиболее выгодную форму поля.

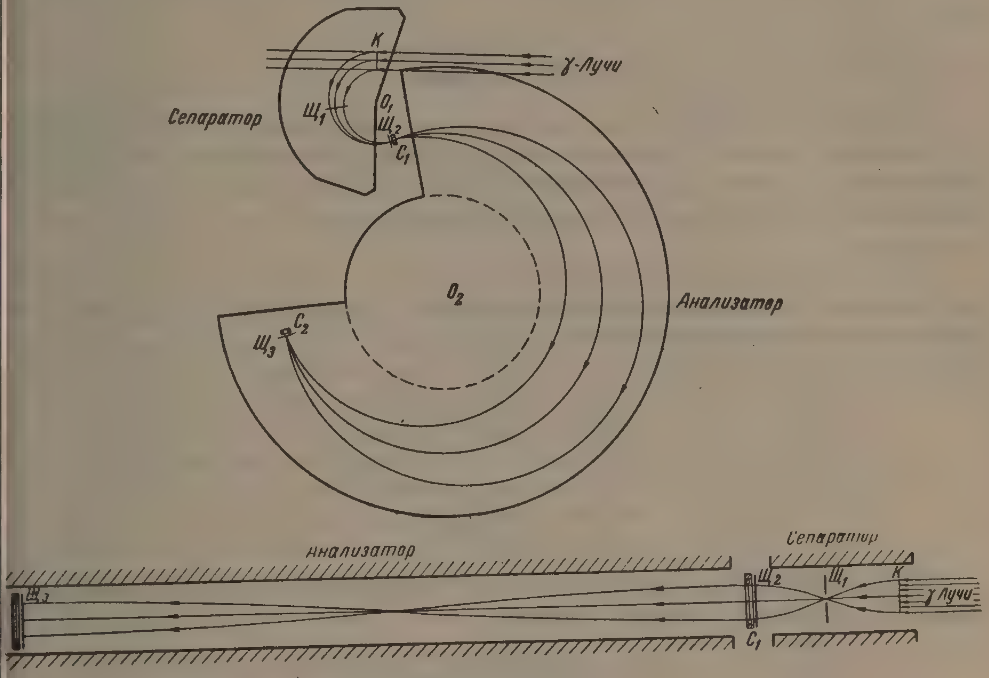
Принципиальная схема нового спектрометра приведена на рис. 2. В верхней части рисунка изображена проекция траекторий электронов на горизонтальную плоскость симметрии спектрометра, внизу — проекция траекторий на вертикальную поверхность, проходящую через оптическую ось пучка электронов. Комптон-электроны, выбитые из конвертора K в пределах малого угла в направлении пучка γ-лучей, собираются в аксиально-симметричном магнитном поле сначала на горизонтальную щель $Щ_1$, а затем на вертикальную щель $Щ_2$. Эту часть спектрометра мы будем называть сепаратором. Электроны, прошедшие щель $Щ_2$, попадают в магнитный анализатор, представляющий собой β-спектрометр с фокусировкой на угол $\pi\sqrt{2}$; β-счетчики C_1 и C_2 с тонкими окошками располагаются за щелями $Щ_2$ и $Щ_3$. На опыте измеряется зависимость числа совпадений импульсов в счетчиках C_1 и C_2 от величины поля анализатора, причем поле сепаратора меняется одновременно с полем анализатора.

Для сепаратора было выбрано поле, фокусирующее электроны в радиальном направлении на угол $\pi\sqrt{5}$, а в вертикальном — на угол $\frac{\pi\sqrt{5}}{2}$. Такая фокусировка получается при изменении магнитного поля по радиусу по следующему закону:

$$H(r) = H_0\left[1 - 0{,}80\,\frac{r - r_0}{r_0} + 0{,}65\left(\frac{r - r_0}{r_0}\right)^2\right]. \qquad (1)$$

Радиус основной орбиты был выбран равным $r_0 = 150$ мм. В сепараторе построенного прибора вылетающие из конвертора электроны поворачиваются по азимуту на угол $\frac{\pi\sqrt{5}}{2}$.

Указанное выше распределение поля обладает рядом достоинств: оно беспечивает наибольшую рабочую высоту конвертора, позволяет скомоновать обе части прибора, вызывает появление горизонтального фоуса, что дает возможность регулировать вертикальный угол захвата лектронов щелью $Щ_1$, которая, кроме того, существенно уменьшает оновую загрузку счетчика C_1.



ис. 2. Принципиальная схема спектрометра: вверху — проекция электронных траекорий на медианную плоскость прибора; внизу — проекция траекторий на вертиальную поверхность, проходящую через оптическую ось; K — конвертор; $Щ_1$, $Щ_2$ и $Щ_3$ — щели спектрометра; C_1 и C_2 — счетчики Гейгера

Для анализатора было выбрано поле, дающее двойную фокусировку и изменяющееся по закону:

$$H(R) = H_0\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{R-R_0}{R_0}\right) + \frac{1}{8}\left(\frac{R-R_0}{R_0}\right)^2 + \frac{1}{16}\left(\frac{R-R_0}{R_0}\right)^3\right] \tag{2}$$

при $R_0 = 600$ мм. Коэффициент 1/8 при квадратичном члене выбран в связи с тем, что горизонтальная расходимость электронного пучка в анализаторе значительно больше вертикальной.

Углы захвата электронов

Рассмотрим случай, когда конвертор изотропно испускает моноэнергетические электроны.

При каждом значении H спектрометр регистрирует электроны, вылетающие вперед внутри некоторого телесного угла, который мы будем называть углом захвата. Для расчета разрешения и светосилы прибора необходимо найти зависимость угла захвата от величины поля и начальных координат электрона.

Известно, что уравнения траекторий в аксиально-симметричном, спадающем по радиусу поле представляют собой в первом приближении уравнения для гармонических колебаний около некоторого равновесного радиуса $r_{рав}$ и медианной плоскости $z = 0$. В цилиндрических координатах (r, φ, z) эти уравнения имеют вид:

$$\frac{r - r_{\text{рав}}}{r_{\text{рав}}} = \frac{r_{\text{нач}} - r_{\text{рав}}}{r_{\text{рав}}} \cos\frac{\pi}{\Phi_r}\varphi + \alpha_0 \frac{r_{\text{нач}}}{r_{\text{рав}}} \cdot \frac{\Phi_r}{\pi} \sin\frac{\pi}{\Phi_r}\varphi, \qquad (3$$

$$z = z_{\text{нач}} \cos\frac{\pi}{\Phi_z}\varphi + \beta_0 r_{\text{нач}} \frac{\Phi_z}{\pi} \sin\frac{\pi}{\Phi_r}\varphi, \qquad (4$$

где

$$r_{\text{рав}} = \frac{pc}{H(r_{\text{рав}})\,e}, \qquad (5$$

p — импульс электрона; $r_{\text{нач}}$, $z_{\text{нач}}$, α_0, β_0 — координаты и углы электрон в начальной точке. Применяя эти уравнения к сепаратору, мы получи начальные условия для анализатора. При помощи аналогичных уравнений находим координаты электрона после поворота на угол $\pi\sqrt{2}$ в анализаторе.

Для того чтобы вылетевший из конвертора электрон прошел щель Щ шириной d, его начальный горизонтальный угол вылета α_0 должен быт заключен между предельными углами

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{r_0 - r_{\text{рав}} + d/2}{r_{\text{нач}}\sqrt{5}} \\ \text{и}\qquad & \\ \alpha_2 &= \frac{r_0 - r_{\text{рав}} - d/2}{r_{\text{нач}}\sqrt{5}}. \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Предельные углы, определяемые из условия прохождения электроном щели $Щ_3$ шириной также d, равны:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_3 &= \frac{2R_0 - 2R_{\text{рав}} + r_0 - r_{\text{рав}} + d/2}{r_{\text{нач}}\sqrt{5}}, \\ \alpha_4 &= \frac{2R_0 - 2R_{\text{рав}} + r_0 - r_{\text{рав}} - d/2}{r_{\text{нач}}\sqrt{5}}. \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

В этих формулах большими буквами обозначены значения радиусов для анализатора, малыми — для сепаратора. Для получения явной зависимости указанных предельных углов от величины магнитного поля нужно установить связь между относительным изменением равновесного радиуса $\delta = \frac{R_{\text{рав}} - R_0}{R_0}$ и относительным изменением напряженности магнитного поля Δ в некоторой точке анализатора, например при $R = R_0$ $\left(\text{величина } \Delta = \frac{H(R_0) - H_0(R_0)}{H_0(R_0)}\right.$, где H_0 — поле, при котором $\left.R_{\text{рав}} = R_0\right)$. Эта связь устанавливается из соотношений:

$$\left.\begin{aligned} & H(R_{\text{рав}})\,R_{\text{рав}} = H_0(R_0)\,R_0 \\ \text{и}\qquad & \\ & H(R_{\text{рав}}) \approx H(R_0)\left(1 - A\frac{R_{\text{рав}} - R_0}{R_0}\right), \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

где A — коэффициент разложения формы поля по степеням величины $\frac{R - R_0}{R_0}$.

Из этих соотношений получаем:

$$\Delta = \delta \frac{A\delta + A - 1}{(\delta + 1)(1 - A\delta)}. \qquad (9)$$

При малых δ $$\Delta \approx \delta (A-1);$$

$$\left.\begin{aligned}&\text{для анализатора } A = 0{,}5 \text{ и } \Delta_a = -0{,}5\delta_a,\\ &\text{для сепаратора } A = 0{,}8 \text{ и } \Delta_c = -0{,}2\delta_c.\end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

При изменении магнитного поля соотношение между полями анализатора и сепаратора поддерживается постоянным, поэтому

$$\Delta_a = \Delta_c = \Delta. \qquad (11)$$

Используя (10) и (11), можно записать соотношения (6) и (7) в следующем виде:

$$\left.\begin{aligned}\alpha_{1;\,2} &= \frac{5\Delta r_0 \pm d/2}{r_{\text{нач}}\sqrt{5}},\\ \alpha_{3;\,4} &= \frac{(4R_0 + 5r_0)\,\Delta \pm d/2}{r_{\text{нач}}\sqrt{5}}.\end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

На рис. 3 представлена зависимость этих углов от Δ для случая $R_0 = 600$ мм, $r_{\text{нач}} = r_0 = 150$ мм и $d = 4$ мм. Область, заключенная между четырьмя прямыми, соответствует углам, при которых электрон регистрируется спектрометром. При $\Delta = 0$ прибор использует максимальный интервал углов $2\alpha_{0\max} = 0{,}012$. Этот случай соответствует максимуму пика. На рис. 3 видно также, что ширина пика (ширина на половине высоты) составляет 0,167%. Заметим, что эта величина равна ширине пика анализатора, рассчитанной без учета аберрации и равной $\frac{d}{4R_0}$.

Вертикальный угол захвата не зависит от величины магнитного поля и определяется шириной h щели $Щ_1$, а именно:

$$2\beta_{0\max} = \frac{2h}{r_{\text{нач}}\sqrt{5}}. \qquad (13)$$

При $h = 5$ мм, $\beta_{0\max} = 0{,}015$.

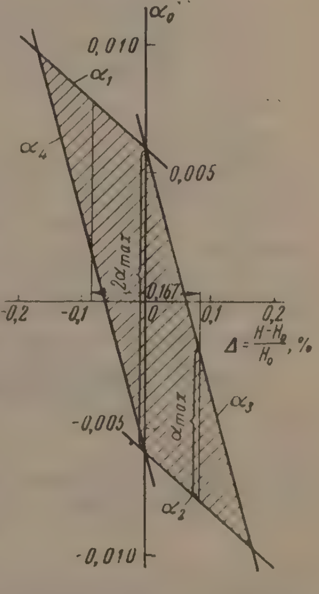


Рис. 3. Зависимость вертикального угла захвата от относительного изменения напряженности магнитного поля

Из соотношений (12) и (13) видно, что углы захвата обратно пропорциональны $r_{\text{нач}}$. В пределах конвертора это дает изменение телесного угла захвата $\Omega = 2\alpha_{0\max}\cdot 2\beta_{0\max}$ в два раза.

В приведенном выше расчете мы пренебрегали аберрациями, искажением формы траекторий на участке между сепаратором и анализатором и рассеянием электронов в окошках счетчика.

Разрешающая способность спектрометра

Ширина пика от монохроматических γ-лучей в рассматриваемом спектрометре в основном определяется следующими факторами: 1) геометрией прибора, 2) естественной шириной комптоновской линии, 3) зависимостью энергии комптон-электрона от угла вылета и расходимостью пучка

γ-лучей, 4) многократным рассеянием электронов в конверторе, окошка и газе первого счетчика.

Оценим вклад каждого из этих факторов.

1. Геометрическая ширина пика не зависит от энергии γ-лучей в том случае, когда конвертор заменен на источник моноэнергетических электронов. Приведенный выше расчет углов захвата, давший для ширины пика величину $\frac{d}{4R_0}$, а также непосредственные эксперименты с радиоактивными источниками Cs^{137} показали, что геометрическая часть ширины пика определяется целиком анализатором. Помимо члена $\frac{d}{4R_0}$, в нее должно еще войти слагаемое, обусловленное размытием линии в анализаторе за счет аберрации.

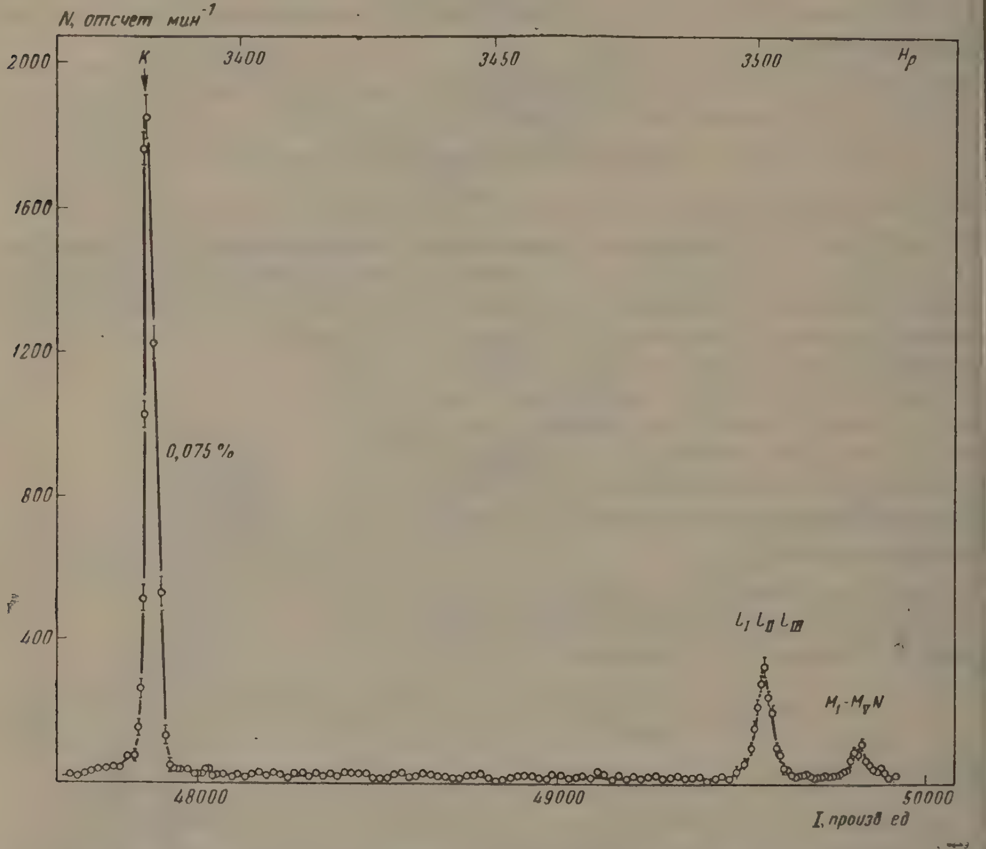


Рис. 4. Спектр электронов внутренней конверсии Ba^{137}, полученный на анализаторе спектрометра. Источник — 1 × 25 мм; щель — 1 × 50 мм; используемый относительный телесный угол — 0,2%

Для нахождения аберраций анализатора производились измерения ширины пика для конверсионной линии Cs^{137} с энергией электронов 624 keV.

Источник Cs^{137} различной ширины помещался на место щели $Щ_2$. Для примера на рис. 4 приведен спектр конверсионных электронов Cs^{137} для случая, когда $d_1 = d_2 = 1$ мм, где d_1 и d_2 — ширины источника и приемной щели.

На основании проведенных измерений получена следующая зависимость:

$$\frac{\Delta H\rho}{H\rho} = \frac{d_1 + d_2}{8R_0} + 3 \cdot 10^{-4}. \qquad (14)$$

Постоянное слагаемое в этой формуле, равное $3 \cdot 10^{-4}$, даст размытие нии за счет аберрации*.

Таким образом, полная геометрическая ширина линии для спектро-тра равна

$$\left(\frac{\Delta H\rho}{H\rho}\right)_{\text{геом}} = \frac{d_1 + d_2}{8R_0} + 3 \cdot 10^{-4}.$$

При $d_1 = d_2 = 4$ мм она равна 0,2%.

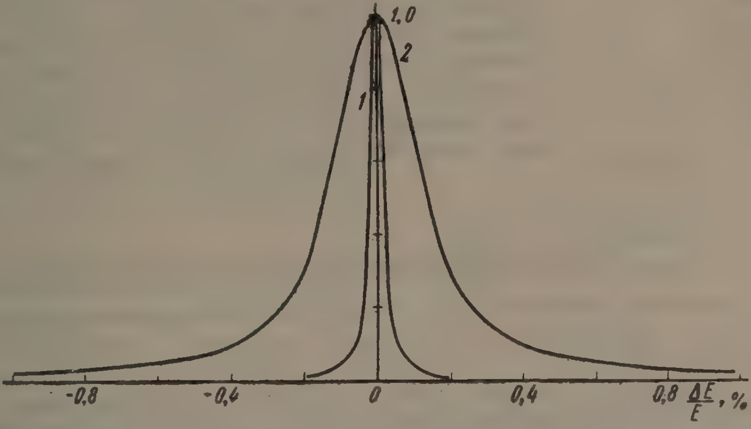


Рис. 5. Естественная форма комптоновской электронной линии для конвертора из полистирола; 1 — при $h\nu = 6{,}13$ MeV; 2 — при $h\nu = 1{,}02$ MeV

2. Естественная ширина комптоновской линии, связанная с движением электронов в атоме, вносит существенный вклад в ширину пика при нергиях γ-лучей меньше 2 MeV. Применительно к электронам отдачи омптон-эффект на связанном электроне рассмотрен впервые Джелепо-ым [3]. Нами была рассчитана зависимость естественной ширины линии т энергии γ-лучей для полистиролового конвертора — $[\mathrm{CH}]_x$. При расчете спользовалось распределение электронов по скоростям в атоме углерода, анное в [4]. В результате получена следующая зависимость:

$$\left(\frac{\Delta h\nu}{h\nu}\right)_{\text{естеств}} = 92\,\frac{K+1}{K\,(2K+1)} \cdot 10^{-4}, \tag{15}$$

де

$$K = \frac{h\nu}{mc^2}.$$

На рис. 5 приведена естественная форма комптоновской электронной инии для $h\nu = 1{,}02$ и 6,13 MeV.

3. Ширина, обусловленная зависимостью энергии комптон-электрона т угла вылета и расходимостью пучка γ-лучей, возрастает при увели-ении энергии фотонов. Приближенный расчет показывает, что вклад того эффекта в полную ширину пика определяется следующим соотно-шением:

$$\left(\frac{\Delta h\nu}{h\nu}\right)_{\text{угл}} \approx \frac{(1+K)^2}{1+2K} \cdot 10^{-4}. \tag{16}$$

4. В ширину пика, связанную с рассеянием электронов в конверторе, окошках и газе проходного счетчика C_1, остаточном газе камеры спек-трометра, основной вклад вносит многократное рассеяние электронов

---

* При измерениях с комптон-электронами аберрация анализатора может оказать-ся несколько меньшей, так как вертикальный угол расходимости электронного пучка з этом случае меньше, чем при работе с конверсионными электронами Ba^{137}.

в конверторе. Вклад этого фактора оценивался экспериментально (с ниже).

На рис. 6 приведена зависимость различных составляющих шири пика от энергии γ-лучей для случая, когда ширины щелей $Щ_2$ и $Щ_3$ равн 4 мм, $Щ_1$ — 5 мм, а полистироловый конвертор имеет толщину 20 Цифрами у кривых показаны перечисленные выше факторы, вклад кот рых учтен при построении данной кривой. На рисунке приведены так экспериментальные значения ширины пиков, на денные при измерении спектра γ-лучей, испу каемых при захвате тепловых нейтронов хлор (точки). Разность между экспериментальным значениями ширин и суммой ширин, обусловле ных факторами *1*, *2* и *3*, соответствует в осно ном уширению пика за счет многократного ра сеяния электронов. Из рисунка видно, что при 20-μ полистироловом ко верторе заметное уширение пика за счет многократного рассеяния появ ляется при энергиях, меньших 1,5 MeV. Следует отметить, что приве денное на рисунке сложение вкладов от различных факторов носи приближенный характер, поскольку эти вклады не полностью адди тивны.

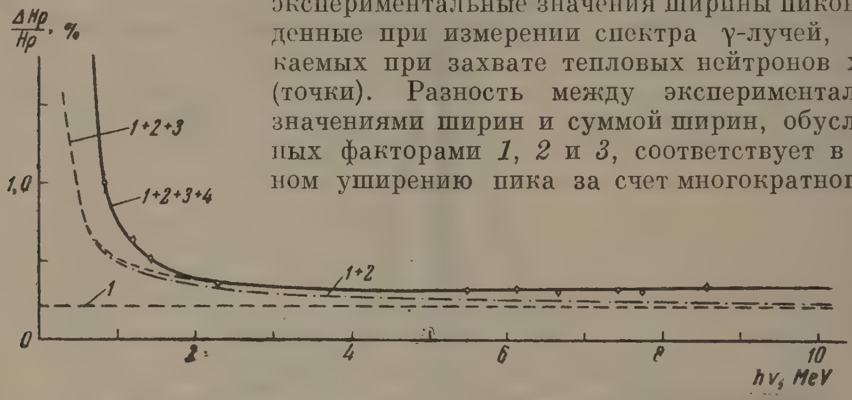


Рис. 6. Зависимость ширины пика от энергии γ-лучей. Цифрами обозначены составляющие полной ширины пика: *1* — геометрическая ширина; *2* — естественная ширина; *3* — угловая ширина; *4* — ширина за счет рассеяния электронов. Точками обозначены экспериментальные значения ширины пиков из спектра γ-лучей реакции $Cl^{35}(n,\gamma)Cl^{36}$

Помимо зависимости ширины пика от энергии γ-лучей, была найден также зависимость ее от толщины конвертора и ширины щелей. Оптималь ая толщина конвертора оказалась равной 20 μ полистирола. Уменьша ширину щелей $Щ_2$ и $Щ_3$ до 2 мм, а $Щ_1$ до 3 мм, можно получить разре шение 0,23% для энергий свыше 2 MeV. При переходе от разрешени 0,3% к 0,23% высота пика уменьшается в 3,5 раза.

Спектральная чувствительность спектрометра

Для определения спектральной чувствительности прибора ε необходимо рассчитать зависимость площади пика, отнесенной к одному падающему на конвертор γ-кванту и к единичному интервалу $H\rho$, от энергии. Чувствительность была рассчитана в предположении, что все электроны вылетающие из конвертора в пределах угла захвата, имеют одинакову энергию. Многократное рассеяние в конверторе и в счетчике C_1 при расчете не учитывалось.

Легко видеть, что площадь пика, определяемая электронами, выбиваемыми из 1 см² конвертора, равна интегралу:

$$S(h\nu) = N\int_{0}^{\infty} dH \int_{-\beta_{0\max}}^{\beta_{0\max}} \int_{\alpha_1(H)}^{\alpha_2(H)} f(h\nu, \alpha, \beta)\, d\alpha\, d\beta, \qquad (17)$$

где N — число электронов на 1 см² конвертора, а $f(h\nu, \alpha, \beta)$ — дифференциальное сечение для комптон-эффекта, рассчитанное для электронов отдачи. Зависимость пределов интегрирования по α от величины магнитго поля определена нами в разделе «Углы захвата». Интегрируя (17) α, β и H, получим

$$S(h\nu) = H\rho\cdot\varepsilon(h\nu).$$

Функция $\varepsilon(h\nu)$, рассчитанная для центральной части конвертора, едставлена на рис. 7. Поскольку $f(h\nu, \alpha, \beta)$ очень слабо зависит от и β, $\varepsilon(h\nu)$, вычисленное для середины конвертора, можно применять всему конвертору. Зависимость ергии комптон-электронов от угла лета и многократное рассеяние их конверторе, увеличивающие шири- пика, не должны в определенных еделах влиять на площадь пика, сколько они не меняют полное сло электронов, вылетающих в еделах малого угла захвата (см., пример, [5]).

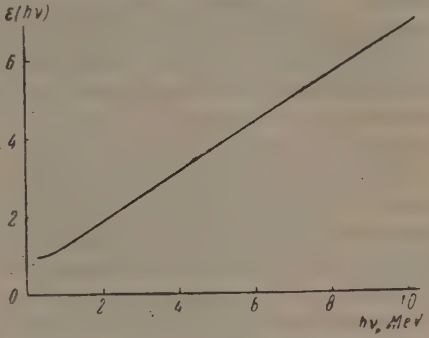


Рис. 7. Спектральная чувствительность прибора $\varepsilon(h\nu)$

При измерении относительных тенсивностей γ-линий необходимо, мимо спектральной чувствитель- сти спектрометра, учитывать так- е поглощение γ-лучей в образце и на ути от образца до конвертора, а кже потерю электронов из-за рассеяния их при прохождении счетчика C_1.

Представляет интерес также абсолютная эффективность спектрометра, е. число отсчетов в максимуме пика на один γ-квант, вылетающий из сточника, находящегося, например, на расстоянии 5 м. При $h\nu = 5$ MeV ы имеем $1\cdot10^{-12}$ отсч квант$^{-1}$. Экспериментально найдена величина $7\cdot10^{-12}$ отсч квант$^{-1}$. Напомним, что для старого магнитного комптонов- кого спектрометра эта величина равна $0{,}7\cdot10^{-11}$ отсч квант$^{-1}$. Умень- ение эффективности при переходе к новому спектрометру обусловлено м, что мы изменили толщину конвертора с 80 до 20 μ, а также нес- олько уменьшили углы захвата электронов.

Измерения спектра γ-лучей, испускаемых при захвате тепловых ейтронов хлором, показывают, что указанной выше эффективности вого спектрометра достаточно, для того чтобы изучать спектр с хорошей атистической точностью [6].

Конструкция спектрометра

Анализатор и сепаратор представляют собой два независимых маг- ита.

Магнитопровод анализатора изготовлен в виде «двойного гриба» с сек- рным вырезом. Наружный диаметр магнита 1700 мм; ширина магнит- ой дорожки — 500 мм; высота зазора на $R_0 = 600$ мм равна 100 мм; бмотки, содержащие четыре секции по 1000 витков в каждой, обеспечи- ают при токе 1,2 А поле 600 Ое, соответствующее энергии электронов ~10 MeV.

Магнит сепаратора С-образной формы имеет высоту зазора при $r_0 = 150$ мм, равную 110 мм; обмотки, содержащие восемь секций по 1140 вит- ов в каждой, обеспечивают рабочий диапазон полей 80 ÷ 2400 Ое при оке до 10 А; вес каждого из магнитов равен приблизительно 3,5 т. Плат- орма, на которой смонтированы магниты, обеспечивает их взаимное еремещение для юстировки спектрометра.

Профили полюсных наконечников обоих магнитов рассчитывались аким образом, чтобы их поверхности являлись эквипотенциальными оверхностями заданного поля. При изготовлении профили были выдер- каны с точностью 0,05 мм.

Изучение топографии магнитных полей показало, что азимутальн симметрия в обоих магнитах выполняется с точностью 0,2%, если исс дуемая точка удалена от радиального среза полюсного наконечника бол чем на один зазор. Распределение поля по радиусу для сепаратора отлич ется от теоретического не более чем на 0,1%. В анализаторе такое согл сие имеет место только при $H > 500$ Oe, т. е. только в конце рабоче диапазона полей. При уменьшении поля анализатора наблюдается изм нение в распределении поля по радиусу, обусловленное нелинейност магнитных характеристик железа. Однако появляющийся в результа этого астигматизм не приводит к ухудшению разрешающей способнос анализатора, так как конструкция вакуумной камеры позволяет перем щать узел счетчика C_2 в процессе измерения спектра в соответствии с дв жением радиального фокуса. Как уже было указано выше, фокусирующ свойства анализатора изучались на конверсионной линии Cs^{137} с эне гией $E_e = 624$ keV. Хотя астигматизм при этой энергии велик, не бы замечено сколько-нибудь заметного ухудшения разрешения по сравн нию с расчетным значением для поля (2).

Поскольку вертикальные углы электронов, входящих в анализато не превышают 0,015 радиан, потеря интенсивности, связанная с несовп дением радиального и вертикального фокусов, пренебрежимо мала. Э обстоятельство было подтверждено и экспериментально.

Для устранения влияния предыстории состояния железа магнита н топографию магнитных полей оба магнита перед измерениями размагн чиваются при помощи автоматической схемы.

Система питания магнитов обеспечивает стабилизацию тока с точн стью $5\cdot10^{-5}$. Измерители магнитного поля, основанные на методе перма лоевого трансформатора, позволяют измерять магнитное поле с точн стью до $5\cdot10^{-5}$.

В камере спектрометра поддерживается давление $\sim10^{-2}$ мм рт. с Гейгеровские счетчики C_1 и C_2 имеют окошки из терелена толщиной 5

Наладка спектрометра. Определение энергии γ-лучей

Налаживание спектрометра сводится к определению положения фокусов анализатора и сепаратора при различных энергиях γ-лучей, юстировке положения конвертора, щелей и относительного расположени магнитов, а также к нахождению оптимального соотношения полей анализатора и сепаратора.

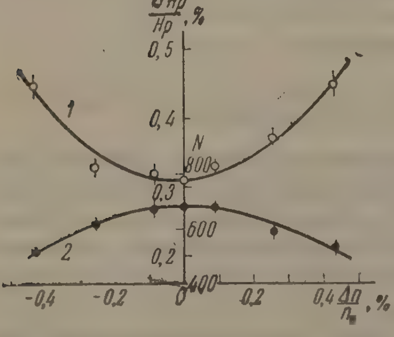


Рис. 8. Зависимость высоты и ширины пика ($h\nu = 7,79$ MeV) от отношения полей анализатора сепаратора $n = \frac{H_a}{H_c}$; n_0 — оптимальное отношени полей

Из всех перечисленных пунктов остановимся только на последнем Поскольку измерители поля находятся не на основных орбитах, а распределение поля по радиусу в анализаторе меняется с изменением величины поля, соотношение полей анализатора и сепаратора приходится определять экспериментально. На рис. 8 показана зависимость ширины и высоты пика от соотношения полей для γ-линий Cl^{36} с энергией $h\nu =$

= 7,79 MeV. Из рис. 8 видно, что это отношение необходимо поддерживать с точностью до 0,1 %.

Зависимость отношения между полями анализатора и сепаратора от еличины поля получена на γ-линиях Cl^{36} из диаграмм, подобных приеденной на рис. 8.

Для определения энергии γ-лучей строилась градуировочная кривая использованием реперных точек, указанных в таблице.

γ-Линии, использованные для градуировки спектрометра

Реакция, в которой получен излучающий изотоп	$h\nu$, MeV	Способ определения энергии и литература
$B^{10}(n,\alpha)\ Li^{7}$	0,4773±0,0004	Дифракционный спектрометр [7]
$Na^{24}(\beta^{-})\ Mg^{24}$	1,3679±0,001	Магнитный спектрометр [8]
$H(n,\gamma)\ D$	2,2228±0,0011	Из измерений масс ядер [9]
$Na^{24}(\beta^{-})\ Mg^{24}$	2,7533±0,0016	Магнитный спектрометр [8, 10]
$C^{12}(n,\gamma)\ C^{13}$	4,944±0,003	Из реакции (d,p) [11] и из измерений масс ядер [9]
$Cl^{35}(n,\gamma)\ Cl^{36}$	8,573±0,004	Из измерений масс ядер [12]

В дальнейшем число реперных точек будет увеличено. При $h\nu <$ < 3 MeV имеется достаточное количество γ-линий с хорошо известной нергией (в основном это γ-лучи радиоактивности). В этой области погрешюсть измерения энергии данным прибором составляет 1—2 keV. В обласги выше 3 MeV для получения реперных точек приходится использозать данные, полученные при измерении масс ядер и в реакции (d,p). Ошибка в определении энергии при $h\nu > 3$ MeV определяется в основном точностью этих реперных точек и составляет около 5 keV.

В заключение считаем своим долгом поблагодарить Д. В. Павлова за расчет магнитной системы спектрометра, И. М. Камышева — за конструирование прибора и изготовление чертежей, А. С. Волкова — за изготовление радиоаппаратуры и обеспечение ее стабильной работы, а также коллектив реактора ИРТ за содействие при проведении измерений.

Цитированная литература

1. Грошев Л. В., Демидов А. М., Луценко В. Н., Пелехов В. И., Атлас спектров γ-лучей радиационного захвата тепловых нейтронов. — Атомиздат, Москва, 1958.
2. Гончаров В. В., Бабулевич Е. Н., Николаев Ю. Г., Чернилин Ю. Ф., Доклад № 2185, представленный на 2-ю Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии.— Женева, 1958.
3. Джелепов Б. С., Докл. АН СССР, **101**, 825 (1955).
4. Du Mond J. W. M., Rev. Mod. Phys., 5,1 (1933).
5. Джелепов Б. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **18**, 95 (1954).
6. Грошев Л. В., Демидов А. М., Луценко В. Н., см. настоящий номер, стр. 833.
7. Du Mond J. W. M., Ann. Phys., **2**, 283 (1957).
8. Hedgran A., Lind D., Arkiv Fys., **5**, 177 (1952).
9. Кравцов В. А., Успехи физ. наук, **65**, 452 (1958).
10. Motz H. T., Carter R. E., Fisher P. C., Bull. Amer. Phys. Soc., II, **4**, 477 (1959).
11. Van Patter D. M., Whaling W., Rev. Mod. Phys., **29**, 757 (1957).
12. Giese C. T., Benson J. L., Phys. Rev., **110**, 712 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

Б. С. ДЖЕЛЕПОВ, И. Ф. УЧЕВАТКИН и С. А. ШЕСТОПАЛОВА

О СПЕКТРЕ КОНВЕРСИОННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НЕЙТРОНО-ДЕФИЦИТНЫХ ИЗОТОПОВ ЛЮТЕЦИЯ В ОБЛАСТИ ЭНЕРГИИ 1000÷3500 keV

Как известно [1—4], спектр конверсионных электронов лютециевой фракции весьма сложен. К началу настоящей работы было известно около 100 γ-переходов, принадлежащих Lu^{169}, Lu^{170}, Lu^{171} и Lu^{172}. Однако с энергией выше 1600 keV была известна только одна γ-линия ($E = 2040 \pm 40$ keV, $T = 2{,}2 \pm 0{,}7$ дня) [5], хотя по β-систематике следует ожидать в лютециевой фракции существование γ-переходов с энергией до 3,5 MeV (по Камерону).

Основная задача нашей работы состояла в поисках конверсионных линий с энергиями выше 1 MeV.

Выделенная из танталовой мишени лютециевая фракция изучалась при помощи магнитного β-спектрометра с трехкратной фокусировкой, работавшего в условиях, описанных в [6].

Малый фон совпадений (1—2 совп час$^{-1}$) позволяет измерять весьма слабые линии.

$\mathrm{Lu}^{171+172}$

Результаты измерений представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Изучение участка спектра 1000—1200 keV было начато через 7 дней после выделения фракции. На хорошо известной линии K-1094 спектрометр регистрировал $\sim$200 совп мин$^{-1}$. Мы следили за спаданием интенсивности этой линии в течение 52 дней и нашли, что соответствующий ей период полураспада равен $6{,}5 \pm 0{,}2$ дня; это значение близко к периоду полураспада Lu^{172}. В работах [4, 7] обнаружен переход с энергией 1103 keV Lu^{171} ($T \approx 8$ дней). По-видимому, соответствующая конверсионная линия значительно слабее линии K-1094, так как даже в последних двух сериях измерений точки на графике $\ln I = f(t)$ хорошо ложились на прямую, соответствующую периоду полураспада 6,5 дня. По данным работы [8], существует еще приблизительно в 14 раз более слабая, чем K-1094, линия, соответствующая переходу 1113 keV. У нас эти линии не разделяются. При большей энергии никаких линий не было известно. Мы обнаружили в районе 1200 ÷ 1700 keV пять новых конверсионных линий. Измерения на этом участке спектра были начаты через 22 дня после выделения фракции; Lu^{169} и Lu^{170} к этому времени в препарате было уже мало.

Среди найденных линий наименьшее число совпадений было на максимуме линии K-1300 (0,6 имп мин$^{-1}$, что все же приблизительно в 25 раз выше фона случайных и космических совпадений). Благодаря этому за спаданием интенсивности новых линий удалось проследить в течение 18—20 дней.

Как видно из табл. 1, всем этим линиям соответствует период полураспада около 6 дней; они принадлежат, по всей вероятности, Lu^{172}. Как видно из рис. 1, при разрешающей способности нашего прибора $\left(\frac{\Delta H\rho}{H\rho} = 3{,}5\%\right)$ последние две линии — K-1570 и K-1600 — разделяются

Таблица 1

Конверсионные электроны Lu^{172} с энергией выше 1000 kev

№ п/п	Энергия конверсионных электронов, keV	Относительная интенсивность	Энергия перехода, keV	Период полураспада, дни
1*	1033	1**	1094	6,5±0,2
2	1240±10	$1 \cdot 10^{-2}$	1300±10	6,3±1,5
3	1330±15	$1 \cdot 10^{-1}$	1390±15	5,7±1,5
4	1390±15		1450±15	6,5±1,5
5	1510±20		1570±20	6,0±1,5
6	1540±20		1600±20	6,2±1,5

---

* Для энергии электронов принято значение из работы [4], как наиболее точное.

** За единицу интенсивности принята суммарная площадь конверсионных линий, соответствующих переходам 1094 и 1113 keV.

трудом. В районе $E_e = 1600$ keV на «жестком спаде» линии $E_e =$ 1540 keV имеется «излом»; возможно, что мы имеем здесь дело с груп-й неразрешенных линий.

Линия K-1450 Lu^{172} по энергии очень близка к хорошо известной нии K-1454 Lu^{170}. Эта конверсионная линия Lu^{170} очень интенсивна была измерена нами через 7 дней после выделения фракции. Через дня после выделения эта линия, сделавшись слабее ~ в 300 раз ($T \approx$ 2 дня), должна была давать 0,4 совп мин$^{-1}$, тогда как на опыте наблюалось $1,1 \pm 0,1$ совп мин$^{-1}$.

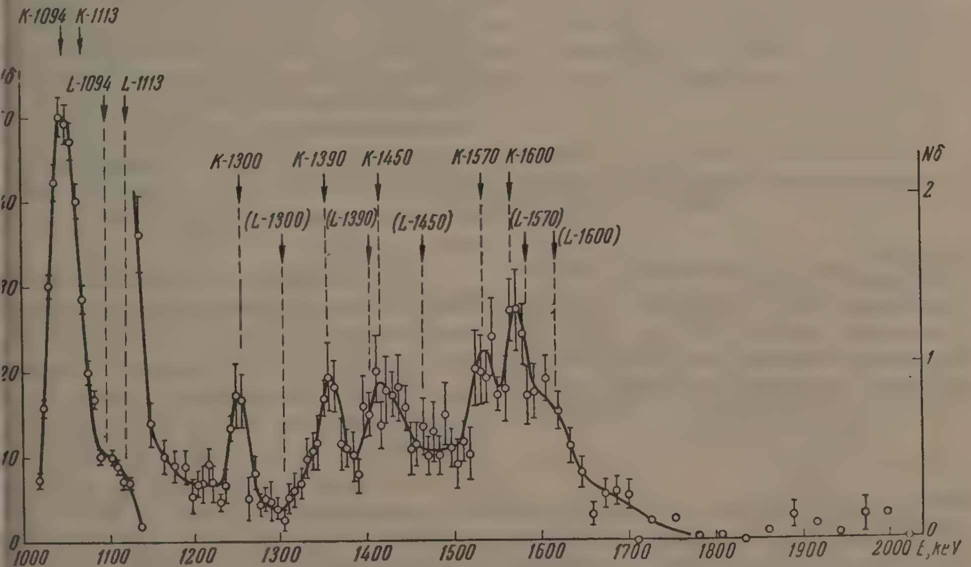


Рис. 1. Спектр конверсионных электронов Lu^{172} с энергией выше 1000 keV

Таким образом, вклад обеих линий в начале измерений $L^{171+172}$ был римерно одинаковым, а затем доля K-1454 Lu^{170} быстро убывала. В поледней серии измерений интенсивность линии с $T=2$ дням составляла риблизительно 6% от интенсивности линии с $T=6$ дням. Это обстоятельтво учтено при обработке результатов, представленных на рис. 1, В течение 50 дней было прослежено спадание интенсивности конве сионной линии $E_e = 678$ keV, соответствующей переходу 739 ke в Lu^{171} [4, 7].

По 12 сериям измерений был определен период полураспада, оказа шийся равным $T = 8{,}3 \pm 0{,}2$ дня.

$\mathrm{Lu}^{169+170}$

На участке спектра 1060 ÷ 1350 keV существуют неразрешенны линии конверсионных электронов, интенсивность которых спадает с п риодом полураспада около 2 дней. На рис. 2 приведены результат изучения этого участка спектра; измерения проводились в 7—11-й дн после выделения. В первой сери измерений линии с $T = 6$ дням с ставляли 50% в районе 1085 keV 7 % в районе 1200—1300 keV; в по ледней серии измерений, соотве ственно, 70 и 13%. Как видно и рис. 2, конверсионные линии не ра деляются. В районах намечающихс максимумов (пунктирные стрелки н рис. 2) произведены оценки период полураспада. Результаты приведен в табл. 2. Сплошными стрелкам на рис. 2 указано положение кон версионных линий Lu^{169}, найден ных в работе [9].

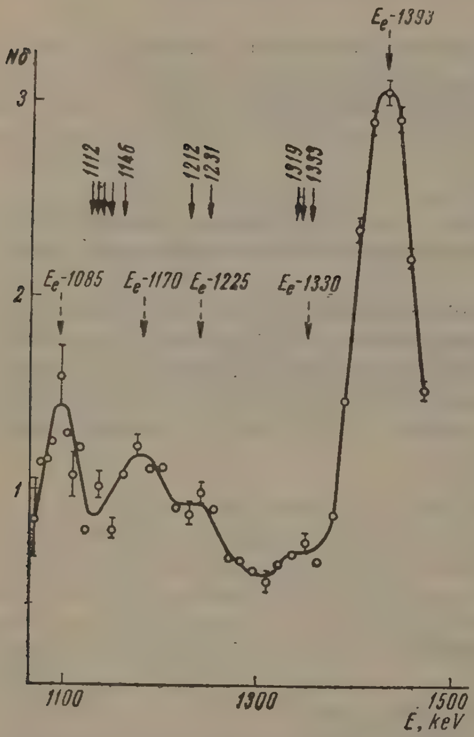
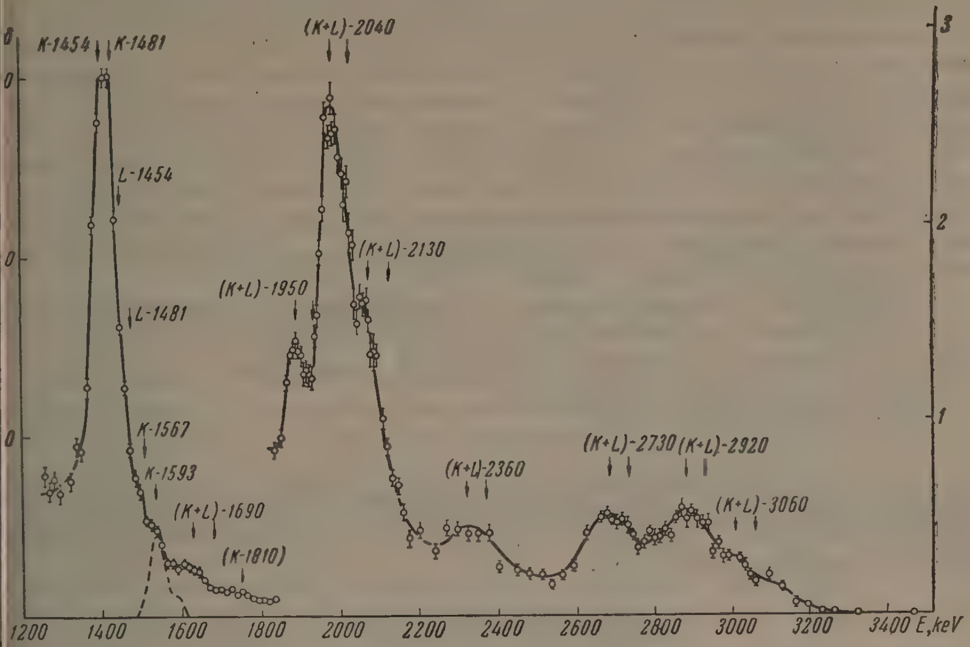


Рис. 2. Спектр конверсионных электронов $\mathrm{Lu}^{169+170}$ в интервале энергий 1060 ÷ ÷1400 keV. При энергиях, указанных над пунктирными стрелками, произведены оценки периода полураспада ($T \approx \approx 2$ дня). Сплошными стрелками указано расположение линий Lu^{169}, обнаруженных в работе [9]

На рис. 3 приведены результат изучения конверсионного спектр лютециевой фракции в интервал энергий 1350÷3500 keV. Измере ния были начаты через нескольк часов после выделения фракции Большой пик в районе 1400 keV с ответствует сумме двух линий: отно сительно сильной конверсионно линии K-1454 и более слабо K-1481, приписанных Lu^{170} в рабо тах [4, 8].

Мы следили за спаданием инте сивности этой линии около одного ме сяца и нашли, что $T = 2{,}1 \pm 0{,}1$ дня Из работы Тучкевича, Романо ва, Иодко [8] следует, что у Lu^{17} существует еще одна слабая линия соответствующая переходу 1567 keV В последней работе Харматца и др [9] найдена линия, соответствующая переходу 1592,6 keV в Lu^{169}. Эт линия на рис. 3 проявляется в виде «излома» на «жестком спаде» лини K-(1454 ÷ 1481). Если «вписать» эту линию с максимально возмож ной высотой, то из рис. 3 видно, что в интервале $E_e = 1550 \div 1860$ ke существует избыток конверсионных электронов, состоящий из двух ил более неразрешенных линий. В районе намечающихся максимумо (K-1690 и K-1810) определялся период полураспада. Он оказалс равным ~2 дням.

Участок спектра выше 1800 keV (на рис. 3 он изображен в увеличен ном масштабе — правая шкала) изучался более тщательно. На это участке уже нет линий изотопов Lu^{171} и Lu^{172}, имеющих $T = 6$—8 дней



ис. 3. Спектр конверсионных электронов лютециевой фракции в интервале энергий 1350÷3500 keV

ачальная интенсивность совпадений на максимуме наиболее слабой инии K-2360 составляла 28 имп мин$^{-1}$, что приблизительно в 1000 раз ревышает фон космических и случайных совпадений. Как видно из рисунка, конверсионные электроны имеются вплоть до энергии 3300 keV; ногие линии остаются неразделенными. Распад наиболее интенсивных иний прослежен тщательно в течение 16 дней (~ 8 периодов). В графе 7 абл. 2 даны значения периода полураспада, на основании которых ожно утверждать, что все эти жесткие линии принадлежат Lu^{170}.

Таблица 2

Спектр конверсионных электронов Lu$^{169+170}$ с энергией выше 1000 kev

№ п/п	Линии конверсионных электронов		Энергия γ-перехода			T, час	Идентификация
	энергия, keV	относительная интенсивность	данная работа*	работа [8]	работа [5]		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1085±10	1,1	1145±10			48±10	—
2	1170					45±5	(Lu^{170})?
3	1225					44±6	—
4	1330					50±10	(Lu^{170})?
5**	1393	1	1454	1454	—	48±2	Lu^{170}
6	1490÷1850	~0,4	—	1567			—
7	1890±20	0,2	1950±20			48±2	Lu^{170}
8	1980±10		2040±10		2040±40	46±3	Lu^{170}
9	2070±20		2130±20			47±3	Lu^{170}
10	2300±20	0,1	2360±20			53±6	Lu^{170}
11	2670±20		2730±20			49±5	Lu^{170}
12	2860±20		2920±20			49±5	Lu^{170}
13	(3000±30)		(3060±30)			~48	Lu^{170}

* Линии графы 2 идентифицированы как K-линии.

** Для энергии принято значение из работы [8], как наиболее точное.

Позитронный спектр изучался при энергиях выше 450 keV. Обнаружены две компоненты спектра. Интенсивность компоненты с граничной энергией 2445 ± 20 keV убывает с периодом полураспада 48 ± 3 час; спектр принадлежит Lu^{170}. Интенсивность спектра с граничной энергией 1250 ± 30 keV убывает с периодом 34 ± 4 час; спектр принадлежит Lu^{169}. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [10]. При разделении на компоненты предполагалось, что спектры имеют фермиевскую форму. Отношение интенсивностей S_{1250}/S_{2445}, рассчитанное на момент выделения фракции, равно: 3,6 ± 1,5.

Пользуемся случаем выразить благодарность дипломанту ЛПИ А. И. Медведеву, принимавшему участие в измерениях спектра Lu^{170}, и М. К. Никитину за хроматографические разделения.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт метрологии
им. Д. И. Менделеева

Примечание при корректуре. Последующие измерения спектра Lu^{170} при помощи спектрометра с разрешающей способностью 1,4% позволили уточнить значение энергии линии № 8 (табл. 2): $E_e = 1992 \pm 4$ keV. Соответствующая энергия перехода составляет 2053 ± 4 keV.

Цитированная литература

1. Бобров Ю. Г., Громов К. Я., Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., **31**, 940 (1957).
2. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Дмитриев А. Г., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1573 (1957).
3. Городинский Г. М., Мурин А. Н., Покровский В. Н., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1004 (1957).
4. Кельман В. М., Мецхваришвили Р. Я., Преображенский Б. К., Романов В. А., Тучкевич В. В., Ж. экспер. и теор. физ., **35**, 1309 (1958).
5. Dillman L., Genry R., Gove N., Becker R., Phys. Rev., Lett. 2, 27 (1959); Phys. Rev., **113**, 635 (1959).
6. Джелепов Б. С., Учеваткин И. Ф., Шестопалова С. А., Ж. экспер. и теор. физ., **37**, 857 (1959).
7. Иодко М., Романов В., Тучкевич В., Материалы X Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии, Москва, январь, 1960.
8. Тучкевич В., Романов В., Иодко М., Материалы X Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии, Москва, январь, 1960.
9. Mihelich J., Harmatz B., Handley T., Phys. Rev., **114**, 1082 (1959).
10. Джелепов Б. С., Крафт О. Е., Крештофова Е. Б., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 1431 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. С. БАСИНА, Б. С. ДЖЕЛЕПОВ и В. А. ЧИХЛАДЗЕ

СПЕКТР КОНВЕРСИОННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ $\mathrm{Lu}^{167} + \mathrm{Yb}^{167}$

Лютециевая фракция, полученная хроматографическим разделением редких земель — продуктов реакции глубокого отщепления на тантале, была исследована на линзовом спектрометре с разрешающей способностью $\sim 2\%$. Источник приготавливался путем выпаривания молочнокислого лютеция на алюминиевой подложке толщиной 5 μ; диаметр источника не превышал 4 мм. Танталовые мишени облучались быстрыми протонами на синхрофазотроне ОИЯИ в течение 15—30 мин. Выделение фракции производилось через 1 час 50 мин после облучения. Спустя еще 50 мин начиналось изучение конверсионного спектра. Окно счетчика пропускало электроны с энергией свыше 30 keV.

В настоящее время известны [1—5] следующие нейтроно-дефицитные изотопы лютеция и связанные с ними цепочки распада:

$$\mathrm{Lu}^{174} \xrightarrow[\text{160 дн}]{\text{э. з.}} \mathrm{Yb}^{174}_{\text{стаб}},$$

$$\mathrm{Lu}^{173} \xrightarrow[\text{160} \div \text{500дн}]{\text{э. з.}} \mathrm{Yb}^{173}_{\text{стаб}},$$

$$\mathrm{Lu}^{172} \xrightarrow[\text{6,5 дн}]{\text{э. з.}} \mathrm{Yb}^{172}_{\text{стаб}},$$

$$\mathrm{Lu}^{171} \xrightarrow[\text{8,5 дн}]{\text{э. з.}} \mathrm{Yb}^{171}_{\text{стаб}},$$

$$\mathrm{Lu}^{170} \xrightarrow[\text{2,0 дн}]{\text{э. з.}} \mathrm{Yb}^{170}_{\text{стаб}},$$

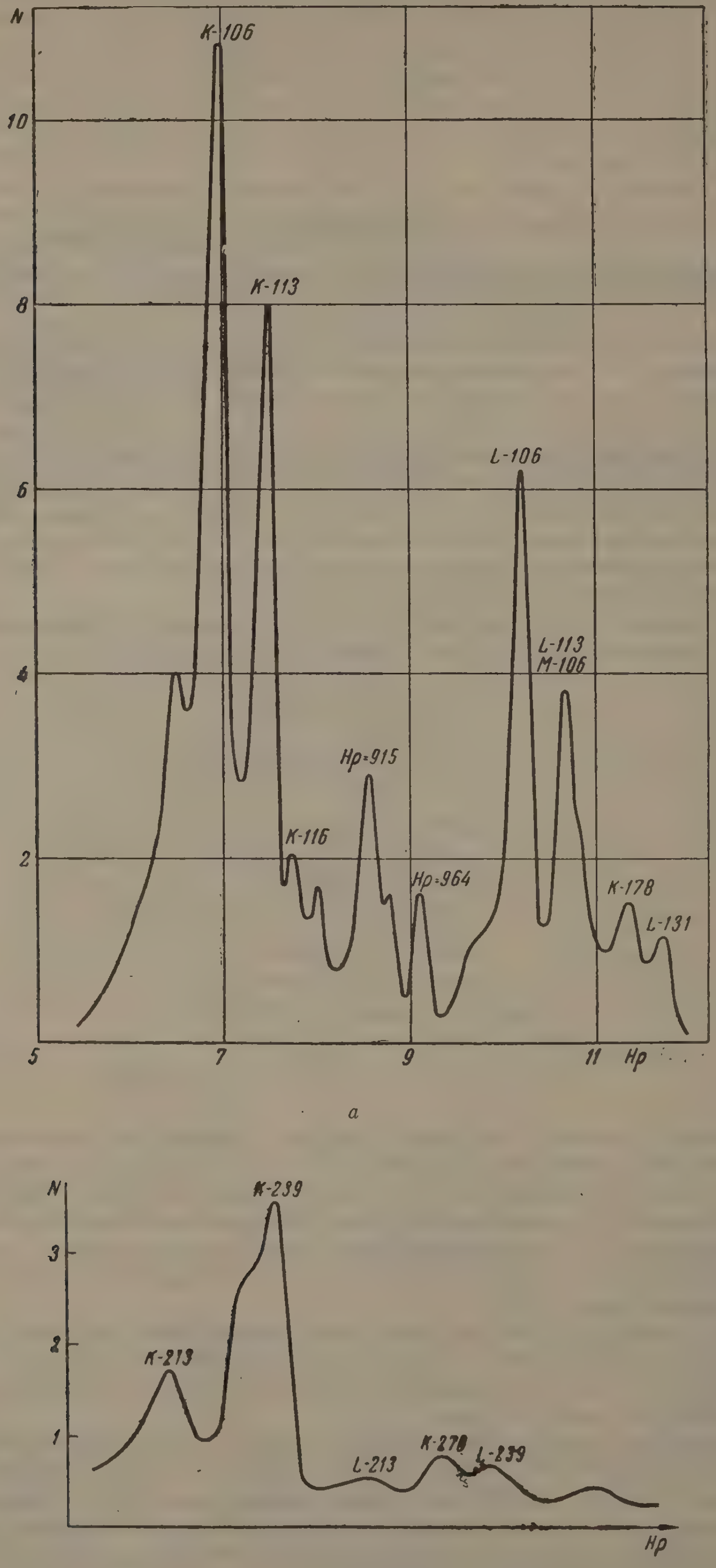
$$\mathrm{Lu}^{169} \xrightarrow[\text{1,3 дн}]{\text{э. з.}} \mathrm{Yb}^{169} \xrightarrow[\text{30,6 дн}]{\text{э. з.}} \mathrm{Tu}^{169}_{\text{стаб}},$$

$$\mathrm{Lu}^{167} \xrightarrow[\text{55 мин}]{\text{э. з.}} \mathrm{Yb}^{167} \xrightarrow[\text{19 мин}]{\text{э. з.}} \mathrm{Tu}^{167} \xrightarrow[\text{9,6 дн}]{\text{э. з.}} \mathrm{Er}^{167}_{\text{стаб}}.$$

В нашем препарате следовало ожидать присутствия изотопов лютеция с массовыми числами 167, 169, 170, 171, 172. Так как изотопы лютеция с массовыми числами 173 и 174 имеют большой период полураспада, то их активность в наших опытах мала. Изотопы лютеция со значительно меньшим, чем у Lu^{167} периодом полураспада не могут дожить до момента измерений, так как процесс химического и хроматографического выделения длится около 2 час.

Целью настоящей работы было исследование спектра конверсионных электронов $\mathrm{Lu}^{167} + \mathrm{Yb}^{167}$ в интервале энергий $30 \div 340$ keV. Выше энергии 340 keV мы не наблюдали линий, интенсивность которых спадала бы с периодом около 1 часа.

В указанном интервале энергий, помимо линий, возникающих при распаде $\mathrm{Lu}^{167} \rightarrow \mathrm{Yb}^{167} \rightarrow \mathrm{Tu}^{167} \rightarrow \mathrm{Er}^{167}$, были заметны линии: Lu^{169}, Yb^{169}, Lu^{170}, Lu^{171}, Lu^{172}. Эти линии играли роль фона, подлежащего вычитанию; они изучались после распада Lu^{167} и Yb^{167}, приводились по своим периодам к началу измерений и затем вычитались. На рисунке изображен экспериментальный спектр $\mathrm{Lu}^{167} + \mathrm{Yb}^{167}$, приведенный к моменту времени $t = 1$ час после выделения.


N
10
8
6
4
2
5
7
9
11
Hp
K-106
K-113
L-106
L-113
M-106
Hp=915
K-116
Hp=964
K-178
L-131
N
3
2
1
K-239
K-213
L-213
K-270
L-239
Hp

а

б

Рис. 1

Таблица 1

Конверсионные электроны, возникающие при распаде $Lu^{167} \rightarrow Yb^{167}$

E_{e^-}, keV	E_{γ}, keV	T, мин	Интенсивность		Идентификация
			по нашим данным	по [7]	
151,6	212,9	58±5	42±6	46	K-213
176,6	238	56±5	100	100	K-239
216,4	277,7	65±15	19±5	16	K-278
228	238	65±15	17±4	19	L-239
339,5	400,8	56±5	10±2	10	K-401

Таблица 2

Конверсионные электроны, возникающие при распаде $Yb^{167} \rightarrow Tu^{167}$

E_{e^-}, keV	E_{γ}, keV	T, мин	Интенсивность		Идентификация
			по нашим данным	по [7]	
46,7	106,0	56±5	340±70	370	K-106
53,5	112,8	55±5	190±40	155	K-113
57,6	116,9	—	25±5	22	K-116
60,8	63	—	19±6	24	M-62*
95,7	105,8	55±5	100	100	L-106
103,6	105,9	56±5	58±9	50	M-106 и L-113
108	117	—	16±7	23	L-116
116,5	175,6	53±5	16±5	11	K-176
122,3	131,4	55±5	14±5	13	L-132

---

* Здесь также K-122 Lu^{167}.

Изотоп лютеция с массовым числом 167 был обнаружен в продуктах
эакции глубокого отщепления на тантале Ароном, Каляминым и др.
4] при помощи люминесцентного спектрометра. Авторы наблюдали рас-
ад Lu^{167} ($T = 55 \pm 3$ мин) и образование дочернего Yb^{167} ($T = 18$ мин).
3 спектре Lu^{167} были замечены γ-лучи с энергией около 240 keV. В спектре
очернего Yb^{167} присутствуют γ-лучи с энергией ~100 и ~170 keV.

В спектре конверсионных электронов нашего препарата через 1—6 час
юсле выделения мы наблюдали ряд весьма ярких линий, интенсив-
ость которых убывала с периодом
юлураспада (55 ± 5) мин. После ис-
езновения линий короткопериодной
ктивности в спектре препарата отчет-
иво наблюдались линии γ-перехода с
нергией 208 keV, возникающего при
аспаде Tu^{167} [6].

Ясно, что мы имели дело со спек-
ром конверсионных электронов Lu^{167}
находящегося с ним в равновесии
Yb^{167}.

В недавней работе [7] были изу-
ены разделенные изотопы Lu^{167} и
Yb^{167}. Поэтому в табл. 1 и 2 мы приводим энергии и относительные
нтенсивности конверсионных линий отдельно для Lu^{167} и Yb^{167} (разде-
ление произведено по данным [7]). Для сравнения в таблицах указаны
акже относительные интенсивности линий, взятые из упомянутой выше
аботы. Согласие является удовлетворительным в пределах точности
аших измерений.

Таблица 3

Неидентифицированные конверсионные электроны ($Lu^{167} + Yb^{167}$), отсутствующие в работе [7]

E_{e^-}, keV	T, мин	Интенсивность по нашим данным
68,9	56±15	50±10
76,0	100±40	30±15
169,0	60±15	30±15

Представляется интересным провести сравнение относительной и тенсивности переходов при распаде Lu^{167} и Yb^{167}.

К сожалению, относительная интенсивность линий K-239 Lu^{167} L-106 Yb^{167} определена недостаточно точно: интенсивность линии K-23 Lu^{167} составляет 35—55% от интенсивности линии L-106 Yb^{167}.

Участок спектра 60 ÷ 80 keV, где были обнаружены линии с эне гиями 68,9 и 76 keV (табл. 3), не указанные в работе [7], был дополн тельно исследован Громовым и Днепровским на приборе с высоким разр шением [8]. Их данные подтверждают существование линий коротко риодной активности в этом интервале энергий.

Научно-исследовательский
физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Объединенный институт
ядерных исследований

Цитированная литература

1. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Схемы распада радиоактивных ядер.- Изд. АН СССР, М.—Л., 1958.
2. Strominger D., Hollander J., Seaborg F., Tables of Isotope Rev. Mod. Phys., **30**, № 2 (1958).
3. Бобров Ю. Г., Громов К. Я., Джелепов Б. С., Преоб раженский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 940 (1957).
4. Арон П. М., Калямин А. В., Мурив А. Н., Яковле В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 817 (1958).
5. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Преображенский Б. К. Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 775 (1958).
6. Громов К. Я., Джелепов, Б. С., Преображенский Б. К. Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 918 (1957).
7. Mihelich J., Harmätz B., Handley T., Phys. Rev., **114**, 108 (1959).
8. Громов К. Я., Днепровский, И. С., Труды II Ежегодного совеща ния по нейтроно-дефицитным изотопам.— Изд. ОИЯИ, Дубна, 1959.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. С. БАСИНА, К. Я. ГРОМОВ и Б. С. ДЖЕЛЕПОВ

СПЕКТР КОНВЕРСИОННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДИСПРОЗИЕВОЙ ФРАКЦИИ

1. Условия измерений

На линзовом β-спектрометре с разрешающей способностью ~1,9 % был исследован спектр конверсионных электронов диспрозиевой фракции. Диспрозиевая фракция выделялась хроматографически из редких земель, полученных при облучении тантала быстрыми протонами. Длительность облучения танталовой мишени составляла 15—20 мин. Выделение диспрозиевой фракции производилось через 2 часа после облучения мишени.

Измерение спектра начиналось спустя ~ 1 час после выделения фракции.

Препарат приготовлялся путем предварительного выпаривания молочнокислого диспрозия и последующего переноса активности на алюминиевую фольгу при помощи слабого раствора уксусной кислоты.

Такая процедура позволяет приготовить достаточно тонкий источник и сократить время его приготовления, что особенно важно при работе с короткопериодными изотопами. Мы использовали источник в виде круглого пятна диаметром 3 мм. Окно счетчика пропускало электроны с энергией, начиная с 20 keV.

2. Состав препарата

Согласно имеющимся в литературе данным [1, 2], существуют следующие нейтроно-дефицитные изотопы диспрозия с периодом полураспада больше 1 часа:

$$\mathrm{Dy}^{159} \xrightarrow[\text{140 дн}]{\text{э.з.}} \mathrm{Tb}^{159}$$

$$\mathrm{Dy}^{157} \xrightarrow[\text{8,2 час}]{\text{э.з.}} \mathrm{Tb}^{157} \xrightarrow[?]{\text{э.з.}} \mathrm{Gd}^{157}$$

$$\mathrm{Dy}^{155} \xrightarrow[\text{10,5 час}]{\text{э.з.}} \mathrm{Tb}^{155} \xrightarrow[\text{5,6 дн}]{\text{э.з.}} \mathrm{Gd}^{155}$$

$$\mathrm{Dy}^{154} \xrightarrow[\text{13 час}]{\alpha} \mathrm{Gd}^{150}$$

$$\mathrm{Dy}^{153} \xrightarrow[\text{5 час}]{\alpha} \mathrm{Gd}^{149}$$

$$\mathrm{Dy}^{152} \xrightarrow[\text{2,3 час}]{\alpha} \mathrm{Gd}^{148}$$

В наших препаратах наблюдалось излучение изотопов: Dy^{152}, Dy^{153}, Dy^{155} и Dy^{157}; не наблюдалось излучения изотопов Dy^{154} и Dy^{159}.

Изучение спектра конверсионных электронов производилось непрерывно в течение ~30 час. Тот же участок спектра изучался далее каждые сутки, пока позволяла активность препарата, чтобы проследить за распадом дочерних изотопов тербия.

В спектре диспрозиевой фракции мы наблюдали линии, интенсивность которых спадала со следующими периодами полураспада: ~ 6 час, 8—11 час, ∼20 час и несколько суток (измерить более точно период убывания интенсивности линий этих длиннопериодных изотопов было невозможно ввиду малой активности препарата). Кроме того, было замечено, что интенсивность ряда линий сначала нарастает с периодом 2,5 час, а затем убывает с периодом ∼ 20 час.

Существующие литературные данные позволяют отнести период полураспада 8—11 час к изотопам Dy^{155} и Dy^{157}, длинные периоды — к дочерним тербиевым активностям. Принадлежность периодов полураспада ∼ 6 час, ∼ 2,5 час и 20 час будет обсуждена ниже.

3. Dy^{157} и Dy^{155}

Спектры конверсионных электронов Dy^{157} и Dy^{155} были изучены в работах [3, 4].

В области до ∼ 300 keV в спектрах этих изотопов имеется большое число конверсионных линий. Это обстоятельство при невысокой разрешающей способности использованного нами прибора сильно затрудняло анализ полученных спектров. В этой области мы в ряде случаев не могли отличить по периоду полураспада линии Dy^{157} (8 час) и Dy^{155} (10 час) от линий Dy^{153} (∼ 5 час).

В спектрах наших препаратов мы отчетливо видели конверсионные линии γ-переходов $h\nu=227$ и 271,4 keV Dy^{155} [4] и $h\nu = 326$ keV Dy^{157} [3]. Хорошо видны также конверсионные линии γ-перехода с энергией около 82 keV. Переход с близкой энергией — $h\nu = 82{,}9$ keV — был обнаружен Михеличем и др. [3] в спектре Dy^{157}. Однако относительная интенсивность линий переходов с энергией 82 и 326 keV по нашим измерениям значительно выше, чем по измерениям Михелича и др. По нашим данным, $L\text{-}82 : M\text{-}82 : K\text{-}326 = 270 : 100 : 100$, а по Михеличу и др., $L\text{-}82{,}9 : M\text{-}82{,}9 : K\text{-}326{,}6 = 15 : 4 : 100$.

Такое сравнение позволяет утверждать, что основная часть интенсивности конверсионных линий L-82 и M-82 возникает при распаде какого-то другого изотопа (не Dy^{157}). Мы приписываем эти линии распаду Dy^{153} (у Михелича и др. в препарате Dy^{157} не было примеси Dy^{153}).

Дочерним ядром, возникающим при распаде Dy^{155}, является Tb^{155}, спектр которого хорошо исследован [5, 3]. Линии, возникающие при распаде $Tb^{155} \rightarrow Gd^{155}$ ($T = 5{,}6$ дня), соответствующие $h\nu = 87$, 101, 105, 148, 162, 180, 263 keV, проявлялись в спектре нашего препарата через 50—80 час после облучения, когда исчезали линии, связанные с распадом изотопов диспрозия.

О существовании изотопа диспрозия с массовым числом 154 известно из работы Тоса и Расмуссена [6].

В этой работе был обнаружен α-распад Dy^{154} и измерен период полураспада, оказавшийся равным 13 час. Разность масс ядер Dy^{154} и соседнего Tb^{154} составляет по таблицам Камерона 529 keV. Электронный захват в ядре Dy^{154} с образованием Tb^{154} в качестве дочернего ядра энергетически возможен. Однако в спектре нашего препарата мы не наблюдали ни линий, которые можно было бы отнести к Dy^{154}, ни линий дочернего Tb^{154}, спектр которого известен по работам [3, 5].

4. Dy^{153}

Существование изотопа Dy^{153} с периодом полураспада $5 \pm 0{,}5$ час было установлено Тосом и Расмуссеном по α-распаду [6].

Масс-спектрометрические опыты Добронравовой и др. [7] показали, что изотоп Dy^{153} присутствует в продуктах реакции глубокого отщепления на тантале. В этой работе при помощи люминесцентного спектрометра было обнаружено, что при распаде Dy^{153} возникают γ-лучи с энергией около 80 keV.

Как указано выше, в спектре конверсионных электронов нашего преарата мы наблюдали группу линий, интенсивность которых убывала периодом, близким к 6 час. В спектре препарата через 50—80 час после ыделения, когда исчезали линии короткопериодных изотопов диспрозия, тчетливо обнаруживались линии γ-переходов дочернего Tb^{153}: $E_\gamma = 41{,}5$, 09, 212 и 250 keV, спектр которого известен по [3, 5].

Таким образом, несомненно, что Dy^{153} присутствовал в наших препаатах.

В табл. 1 приведены энергии и относительные интенсивности конверионных линий, которые мы считаем возможным приписать распаду)у^{153}, а также соответствующие этим линиям периоды полураспада.

γ-Переход с энергией 99,4 keV ранее наблюдался в диспрозиевой ракции Джелеповым, Рогачевым и др. [8] и был предположительно риписан распаду Dy^{155} или Dy^{157}. Однако в работах [3, 4], посвященных сследованию этих изотопов, такой переход не наблюдался. Поэтому мы читаем возможным отнести переход с $h\nu = 99{,}4$ keV распаду Dy^{153}. Завышение периода полураспада по сравнению с 6 час легко объяснимо: пектр препарата весьма богат конверсионными линиями, а разрешающая пособность нашего прибора невысока.

Таблица 1

Конверсионные электроны Dy^{153}

E_{e^-}, keV	E_γ, keV	T, час	Относит. интенсивн. (эксп.)	Идентификация
28,8	80,8	7±2		*K*-81
47,4	99,4	7,5±1,0	200±60	*K*-99
72,8	81,1	8,5±1,5	200±60	*L*-81
79,9	81,9	8,5±1,5	70±20	*M*-81
90,7	99,4	8±2	50±15	*L*-99
95,7	97,7	8±2	40±10	*M*-99 и *K*-147?
138,4	147	6±1	25±6	*L*-147?
191,9	244	6±1	40±6	*K*-244
203,1	255	5±1	100	*K*-255
237,4	245	6±2	4±2	*L*-244
246,8	255	6±1	13±3	*L*-255

Конверсионная линия $E_e = 138{,}4$ keV идентифицирована как *L*-147 на основании данных Звольского [9], наблюдавшего переход с такой энергией в диспрозиевой фракции: *K*-линия этого перехода накладывается на *M*-линию перехода 99,4 keV.

В интервале энергии 20 ÷ 1100 keV мы не наблюдали других интенсивных конверсионных линий с периодом полураспада, близким к 6 час.

5. $Dy^{152} \xrightarrow[2{,}5\ \text{час}]{\text{э. з.}} Tb^{152} \xrightarrow[\sim 20\ \text{час}]{\text{э. з.}} Gd^{152}$

К началу 1959 г. был известен только один нейтроно-дефицитный изотоп с массовым числом 152, именно Dy^{152} ($T = 2{,}3$ час), обнаруженный по α-распаду [10].

При исследовании спектра конверсионных электронов диспрозиевой фракции мы обнаружили, что интенсивность ряда конверсионных линий сначала увеличивается с периодом 2—2,5 час, а затем падает с периодом 19—20 час.

Типичная кривая изменения интенсивности одной из таких линий приведена на рис. 1.

Тот факт, что среди этих линий оказались линии γ-перехода 344 keV который наблюдался ранее при β^--распаде Eu^{152} [11, 12], а также совпадение периода нарастания с периодом полураспада Dy^{152} позволяю заключить, что мы имеем дело с конверсионными линиями, возникающими при превращениях в цепочке

$$Dy^{152} \xrightarrow[\sim 2{,}5\ \text{час}]{\text{э. з.}} Tb^{152} \xrightarrow[\sim 20\ \text{час}]{\text{э. з.}} Gd^{152}.$$

Тем самым установлено существование электронного захвата в ядр Dy^{152} с образованием Tb^{152} как дочернего ядра. Конверсионных линий возникающих при распаде Dy^{152} ($T = 2{,}3$ час), нами замечено не было Летом 1959 г. была опубликована работа Тоса, Фалера и Расмуссена с [13], в которой также был обнаружен Tb^{152} ($T = 18{,}5 \pm 0{,}3$ час; $h\nu = 344$ keV).

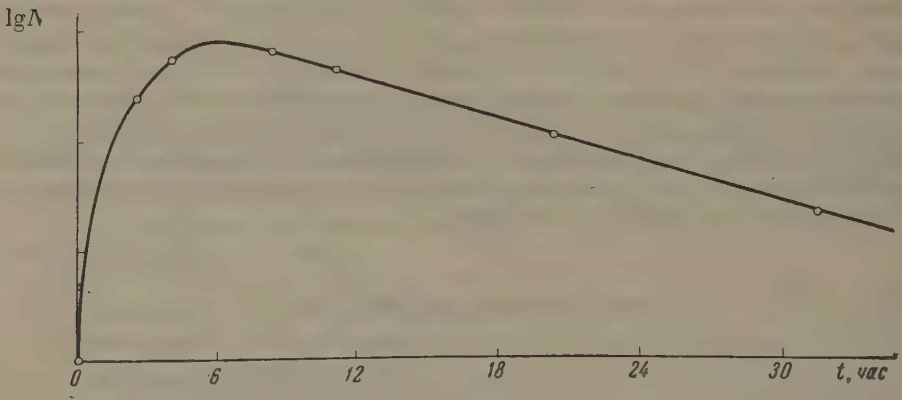


Рис. 1. Типичная кривая изменения интенсивности конверсионной линии с временем

Таблица 2

Конверсионные электроны Tb^{152}

E_{e^-}	E_γ	Относит. интенсивн. (эксп.)	Идентификация
293,7	344	100	*K*-344*
336,2	344	30±3	*L*-344*
362	412	4±2	*K*-412
382	432	23±5	*K*-432*
404	412	Оч. слаб.	*L*-412
425	433	4±2	*L*-432
536	586	8±2	*K*-586*
565	615	40±5	*K*-615*
609	617	7±2	*L*-615
1000	1050	Оч. слаб.	*K*-1050?

---

* Для линий, отмеченных звездочкой, получена кривая нарастания и спада.

Таким образом, в настоящее время можно считать установленным, что существуют три изотопа тербия с периодом полураспада около 18 час: Tb^{151}, Tb^{152} и Tb^{154}. Изотоп тербия с массовым числом 151 не присутствует в нашем препарате ввиду малого периода полураспада материнского Dy^{151} ($T = 19$ мин) по данным [6].

Как сказано выше, в нашем препарате не было и Tb^{154}. В связи с этим мы считаем, что все обнаруженные нами конверсионные линии с периодом олураспада около 20 час следует приписать распаду Tb^{152}. Энергии и тносительные интенсивности этих линий указаны в табл. 2. Спектр конерсионных электронов Tb^{152} изображен на рис. 2.

Переходы 615 и 432 keV, по-видимому, не могут следовать в каскаде переходом 344 keV из первого возбужденного в основное состояние, оскольку относительная интенсивность их оказывается слишком больой при всех разумных предположениях о характере переходов (от $E1$ о $M3$).

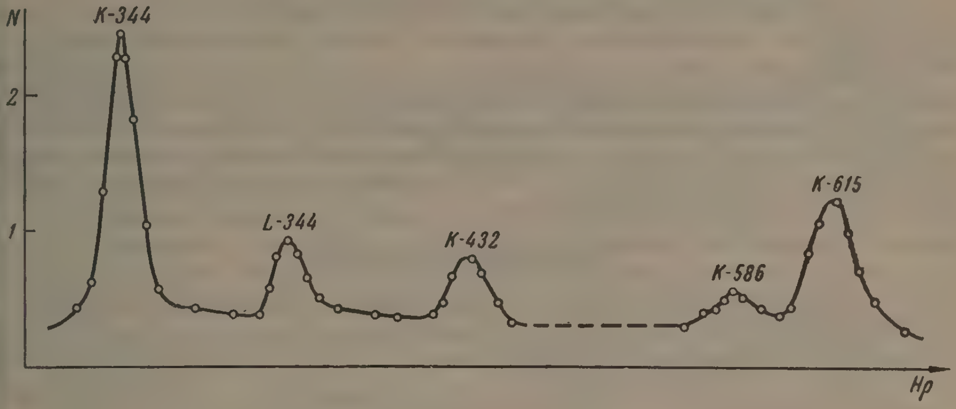


Рис. 2. Спектр конверсионных электронов Te^{152}

Если допустить существование гипотетического уровня 615 keV (рис. 3), то следует ожидать существования перехода с энергией 271 keV на уровень 344 keV Gd^{152}. Такой переход никем не наблюдался при распаде Eu^{152}, но был замечен Антоньевой, Башиловым и др. [5] в спектре тербиевой фракции (возможно, те же γ-лучи видели Тос, Фалер и Расмуссен [13] и оценили их энергию: 265 keV). Мы не могли наблюдать линии перехода $\Delta E = 271$ keV, так как такую же энергию имеет интенсивная линия Dy^{155}.

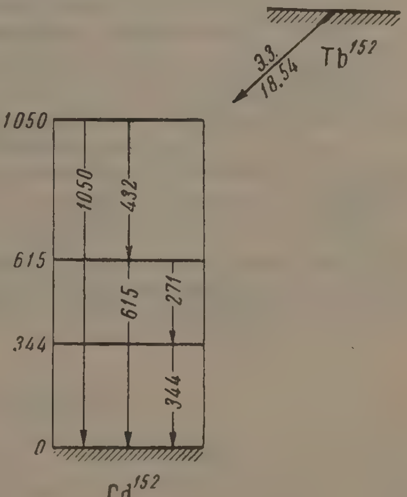


Рис. 3. Схема распада $Tb^{152} \rightarrow Gd^{152}$

Мы наблюдали конверсионные электроны весьма малой интенсивности от перехода с энергией 1050 keV. Оценить период спадания интенсивности K-линии более точно, чем ~ 1 день, нам не удалось. В работе [5] указан период полураспада для этого перехода, равный 18 час. Если ввести уровень 1050 keV в ядре Gd^{152}, то переход с энергией 432 keV также получает одно из возможных мест.

В интервале энергий 400 ÷ 1100 keV обнаружено большое число весьма слабых линий (E_{e^-} = 433, 448, 455, 492, 532, 543, 570, 652, 664, 765, 780, 853, 864, 873, 894, 927, 950 и 1050 keV), для которых невозможно дать сколько-нибудь точную оценку соответствующих им периодов полураспада. Некоторые из них (E_{e^-} = 432,1, 455,9 keV), по данным [4], могут быть приписаны распаду Dy^{155} или Dy^{157}. Однако принадлежность большинства этих линий пока не ясна и требует дальнейшего изучения.

Авторы выражают благодарность В. А. Морозову и Г. А. Миронову за помощь в измерениях и И. А. Ютландову и В. А. Халкину — за выполнение химической части работы.

Научно-исследовательский
физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Объединенный институт
ядерных исследований

Примечание при корректуре. Привлекая данные новых работ [14, 15], мжоно высказать дополнительные аргументы в пользу предлагаемой нами схемы распада Tb^{152}.

Абдуразаков и др. [14] показали, что в диспрозиевой фракции наблюдаются γ-лучи с энергией 272,0 keV, которые возможно приписать Tb^{152}. В схеме распада (рис. 3) этот переход располагается между уровнями 615 и 344 keV.

Бонч-Осмоловская и др. [15], исследуя β^+-спектр Tb^{152}, обнаружили компоненты с граничными энергиями 1,65 и 2,7 MeV, разность которых соответствует энергии предполагаемого уровня 1050 keV.

Цитированная литература

1. Джелепов Б. С., Пекер Л. К. Схемы распада радиоактивных ядер.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1958.
2. Strominger D., Hollander J., Seaborg F., Tables of Isotopes, Rev. Mod. Phys., 30, № 2 (1958).
3. Mihelich J. W., Harmatz B., Handley T. H., Phys. Rev., 108, 989 (1957).
4. Toth K. S., Rasmussen J. O., Rhys. Pev., **115**, 150 (1959).
5. Антоньева Н. М., Башилов А. А., Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., ДАН СССР, **119**, 241 (1958).
6. Toth K. S., Rasmussen J. O., Phys. Rev., **109**, 121 (1958).
7. Добронравова А. Н., Крижанский Л. М., Мурин А. Н., Покровский В. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 815 (1958).
8. Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Рогачев И. Н., Тишкин П. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., **22**, 126 (1958).
9. Звольский И., Спектр конверсионных электронов диспрозиевой фракции. Тезисы X Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
10. Rasmussen J. O., Thompson S. G., Ghiorso A., Phys. Rev., 89, 33 (1953).
11. Джелепов Б. С., Недовесов В. Г., Жуковский Н. Н., Шукин Г. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 966 (1957).
12. Бобыкин Б. В., Новик К. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1566 (1957).
13. Toth K. S., Foler K. T., Rasmussen J. O., Phys. Rev., **115**, 158 (1959).
14. Абдуразаков А. А., Громов К. Я., Джелепов Б. С., Умаров Г. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ., 24 (1960).
15. Бонч-Осмоловская Н. Н., Джелепов Б. С., Крафт О. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., 24, 283 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. С. БАСИНА и В. А. МОРОЗОВ

О ПЕРЕХОДЕ С ЭНЕРГИЕЙ 106 keV В ЯДРЕ Tu^{167}

Представляется интересным, пользуясь данными работы Михелича с сотрудниками [1] о мультипольности переходов в ядре Tu^{167}, экспериментально определить интенсивности переходов в процентах на распад. Такая оценка сделана нами для перехода с энергией 106 keV с уровня $^5/_2{}^+$ на уровень $^3/_2{}^+$ $(E2 + M1)$.

Лютециевая фракция, хроматографически выделенная из редких земель — продуктов реакции глубокого отщепления на тантале, подверглась вторичному разделению для выделения дочернего иттербия.

Спектр конверсионных электронов препарата после вторичного выделения был исследован на линзовом β-спектрометре с разрешающей способностью ~1,9%. Окно счетчика пропускало электроны с энергией более 20 keV.

Повторное разделение производилось через 1 час после выделения лютециевой фракции (т. е. через ~ 3 час после облучения танталовой мишени). Поэтому препарат повторного разделения содержал в основном Yb^{167} ($T = 19 \pm 0,5$ мин по нашим измерениям), образовавшийся при распаде Lu^{167} ($T = 55$ мин по данным [2]).

В конверсионном спектре Yb^{167} наблюдается интенсивная линия L-106 [3].

Мы измеряли относительные интенсивности линии L-106 Yb^{167} и K-208 дочернего Tu^{167} [4]. Пользуясь данными, предоставленными К. Я. Громовым относительно перехода 208 keV в ядре Er^{167} (29% на распад), можно вычислить интенсивность в процентах на распад для перехода 106 keV Yb^{167}. Вычисления, проделанные в предположении, что последний переход — чистый $M1$, дает величину ~59%.

Нужно заметить, что интенсивность аналогичного перехода с энергией 109 keV ($^5/_2{}^+ \to {}^3/_2{}^+$) в ядре Tu^{169}, схема уровней которого [5] подобна схеме уровней Tu^{167}, составляет 58% на распад.

Авторы выражают благодарность К. Я. Громову за предоставление данных, И. А. Ютландову и Б. А. Халкину — за химическую часть работы.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Mihelich J. W., Harmatz B., Handley T. H., Phys. Rev., **114**, 1082 (1959).
2. Арон П. М., Калямин А. В., Мурин А. Н., Яковлев В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 817 (1958).
3. Басина А. С., Джелепов Б. С., Чихладзе В. А., Спектр конверсионных электронов $Lu^{167} + Yb^{167}$, см. настоящий номер журнала, стр. 807.
4. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 918 (1957).
5. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ. **22**, 775 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. А. БАК, К. А. ПЕТРЖАК и ЧЭНЬ ТЯ-МЭЙ

РЕАКЦИИ (n, 2n) И (γ, n) НА Au^{197}

Реакции типа (n, 2n) и (γ, n) характерны тем, что в обеих одно и то же начальное ядро превращается в один и тот же ближайший легкий изотоп бомбардируемого ядра. Представляет интерес исследовать эти реакции в том случае, когда энергии нейтронов и γ-квантов близки друг к другу. В связи с этим нами изучалось взаимодействие быстрых нейтронов, обладающих энергией ~14 MeV и γ-квантов непрерывного спектра, имеющего граничную энергию, близкую к ~14 MeV, с ядрами золота Au^{197}. Можно показать, что при используемых энергиях нейтронов и γ-квантов на данном ядре практически происходят только реакции (n, 2n) и (γ, n), соответственно. Величина эффективного сечения для реакции (n, 2n) при данных энергиях была найдена близкой к $1800 \pm \pm 500$ мбарн [1], а для реакции (γ, n) при $h\nu = 17{,}5$ MeV она составляет 460 ± 50 мбарн [2]. В результате таких реакций из начального ядра Au^{197} образуется ядро Au^{196}.

В работе [3] было обнаружено после облучения золота быстрыми нейтронами от источника (Li + D) появление активностей с двумя периодами полураспада: 13,0 час и 5,5 дня. К аналогичным результатам пришли в работах [4, 5], где короткий период получился равным $14{,}0 \pm 0{,}3$ час. Возникновение активностей с двумя периодами в данном случае обусловлено реакцией Au^{197} (n, 2n) Au^{196}, и поэтому авторами было высказано предположение о наличии изомерного состояния. Однако дальнейшие исследования в этом направлении не производились, так как в ряде работ, в которых одним из продуктов реакции было ядро Au^{196}, активность с указанным коротким периодом не обнаруживалась. Что касается фотонейтронной реакции, то при облучении Au^{197} γ-квантами с энергией ~17 MeV, возникающими от реакции (Li + p), выявлялась только активность с длинным периодом — 5,5 дня.

Из всего сказанного следует, что природа активности с коротким периодом полураспада ядра Au^{196} до сих пор еще не выяснена. Интересно отметить, что Сиборг включил в таблицы изотопов изомерное состояние этого ядра с периодом 14,0 час, тогда как в таблицах, составленных Б. С. Джелеповым и Л. К. Пекером, это изомерное состояние отсутствует.

В настоящей работе нейтроны с энергией ~14 MeV получались от нейтронного генератора типа H^3(d, n)He^4, а γ-кванты — от бетатрона с вольфрамовой мишенью. Образцами золота были фольги диаметром 14 мм и с поверхностной плотностью 12—14 мг $см^{-2}$. При нейтронном облучении особое внимание обращалось на защиту от медленных нейтронов. Эта защита осуществлялась слоем карбида бора толщиной 12 мм с поверхностной плотностью 1,4 г $см^{-2}$ и слоем кадмия толщиной 1 мм. Такая экранировка обеспечивала практически полное отсутствие тепловых и резонансных нейтронов в месте расположения образца, так как активность с периодом полураспада 2,7 дня, обусловленная реакцией (n, γ) на Au^{197}, замечена не была.

После облучения образец помещался на расстоянии 1,5 см от окна торцового счетчика типа БФЛ-25. Продолжительность каждого отдельного измерения выбиралась такой, чтобы статистическая ошибка не пре-

ышала 1—2%. Измерения производились при неизменных условиях
эриодически в течение 10—15 дней.

Исследования β-активности образцов золота Au^{197}, облученного ней-
ронами и γ-квантами, показало, что при нейтронном облучении появля-
тся активности, спадающие с двумя периодами полураспада: корот-
им — 9,7±0,3 час и длинным —5,6±0,1 дня, а при фотонейтронном про-
эссе присутствует лишь активность с длинным периодом. Возможно,
го при более высоких энергиях γ-квантов проявится и активность с ко-
эткимм периодом полураспада.

Опыты по поглощению β-излучения в алюминии дали возможность
рубо оценить верхнюю границу энергии β-спектра. Величина этой энер-
ии не превышает 250 keV.

В последнее время появилась работа [6], в которой также подтверж-
ается, что изотоп Au^{196}, наряду с периодом полураспада в 5,5 дня, имеет
ериод в 10,0 ± 0,5 час, если облучение образца Au^{197} производится
ейтронами соответствующих энергий. Однако законченной схемы рас-
ада этого 10-часового изомера в работе [6] не дается.

Мы надеемся, что в ближайшее время удастся установить схему рас-
ада изомера Au^{196} путем изучения γ-спектра.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Paul E. B., Clarke R. L., Canad. J. Phys., **31**, 267 (1953).
2. Wäffler H., Hirzel O., Helv. Phys. Acta, **21**, 200 (1948).
3. McMillan E. M., Karen M., Ruben S., Phys. Rev., **52**, 375 (1937).
4. Wilkinson G., Phys. Rev., **73**, 252 (1948).
5. Wilkinson G., Phys. Rev., **75**, 1019 (1949).
6. Van Lieshout R., Girgis R. K., Ricci R. A., Wapsta A. H., Ythier C., Physica, **25**, *8*, 703 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. С. ДАВЫДОВ

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ЧЕТНО-ЧЕТНЫХ И НЕЧЕТНЫХ АТОМНЫХ ЯДЕР

Введение

В докладе [1] на IX Всесоюзном совещании по ядерной спектроскопии нами был дан обзор работ, посвященных исследованию вращательных состояний четно-четных атомных ядер. Было показано, что предположение о неаксиальной форме атомных ядер, развитое в работах Давыдова и Филиппова [2] и Давыдова и Ростовского [3], дает возможность относить к вращательным возбужденным состояниям ряд низколежащих состояний четно-четных атомных ядер даже в том случае, когда не соблюдается правило интервалов 1 : 3,3 : 7 : 12 : ..., которое долгое время считали необходимым условием для возможности интерпретации возбужденных состояний как вращательных.

Вращение аксиально симметричных ядер возможно только вокруг оси, перпендикулярной оси симметрии ядра. Такому вращению соответствует (в адиабатическом приближении) одно значение момента инерции атомного ядра. При этом в четно-четных ядрах возбужденные состояния, соответствующие первой вращательной полосе, характеризуются последовательностью четных значений квантовых чисел $J = 0, 2, 4, \ldots$, определяющих квадрат момента количества движения ядра, и квантовым числом $K = 0$, соответствующим проекции момента на ось симметрии ядра. Кроме того, возможны другие вращательные полосы, соответствующие тому же характеру вращения при разных внутренних возбуждениях ядра. В частности, рассматривалась полоса, соответствующая γ-колебаниям с $K = 2$. При возбуждениях, соответствующих γ-колебаниям, среднее квадратичное отклонение от аксиальной симметрии отлично от нуля, т. е. $\overline{\gamma^2} \neq 0$. Следовательно, наличие γ-колебаний (даже соответствующих нулевой энергии) автоматически приводит к возможности вращения ядра вокруг оси симметрии с моментом инерции, отличным от нуля.

Если исходить из предположения, что форма ядра не обязательно является аксиально-симметричной, то вращательные возбуждения будут соответствовать не одному, а, вообще говоря, трем главным моментам инерции ядра. Характер вращения ядра становится более сложным, и, соответственно, спектр вращательных состояний делается более богатым даже без учета внутренних возбуждений ядра.

Теория неаксиальных ядер, развитая в работах [2, 3], базировалась на трех упрощающих предположениях:

а) при вращении ядра его внутреннее состояние не изменяется;

б) три главных момента инерции ядра зависят от параметра, определяющего отклонение формы ядра от аксиальной симметрии, при помощи выражений:

$$I_i = A \sin^2\left(\gamma - \frac{2\pi}{3} i\right), \quad i = 1,\ 2,\ 3; \tag{1}$$

в) при вычислении вероятности электромагнитных переходов между вращательными состояниями предполагалось, что электрический заряд равномерно распределен по объему ядра.

При введении этих упрощений теория вращательных состояний неаксиальных четно-четных ядер приводит к простым и легко сравнимым с экспериментальными данными результатам. Оказалось, что первое возбужденное состояние всегда имеет спин, равный 2. Последовательность спинов остальных возбужденных состояний и отношение их энергий к энергии первого возбужденного состояния является однозначной функцией

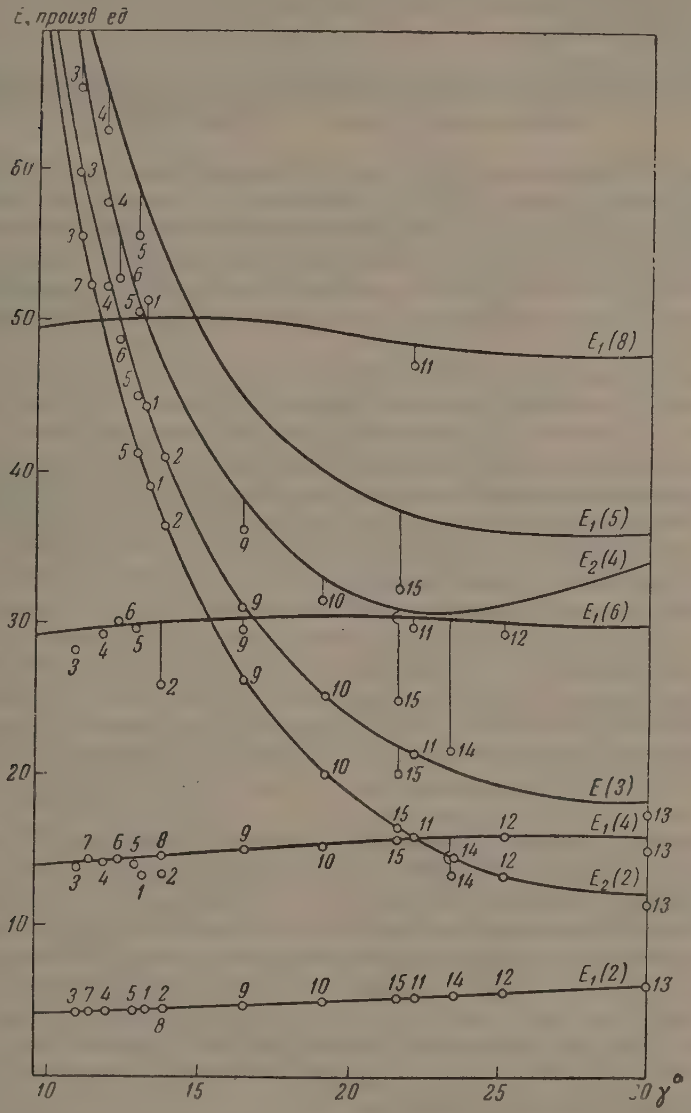


Рис. 1. Зависимость энергии вращательных состояний четно-четных ядер от параметра неаксиальности. Точками указаны экспериментальные значения для некоторых ядер: *1* — Sm^{152}; *2* — Gd^{154}; *3* — Gd^{156}; *4* — Dy^{160}; *5* — Er^{166}; *6* — Er^{168}; *7* — W^{182}; *8* — W^{184}; *9* — Os^{186}; *10* — Os^{188}; *11* — Os^{190}; *12* — Os^{192}; *13* — Pt^{192}; *14* — Hg^{198}; *15* — Mg^{24}

$$\xi = \frac{E_2(2)}{E_1(2)},$$

т. е. отношения энергии второго возбужденного состояния, имеющего спин 2, к энергии первого возбужденного состояния с тем же спином. Представление о последовательности спинов и энергии вращательных состояний неаксиальных ядер может дать рис. 1, на котором эти величины изображены как функции параметра неаксиальности γ.

Относительные вероятности электромагнитных переходов между всеми вращательными состояниями являются однозначными функциями того же значения γ.

I. Сравнение результатов теории вращательных состояний неаксиальных ядер с экспериментом

Со времени появления в печати (1958 г.) работ [2, 3] о вращательных состояниях неаксиальных ядер и вероятностях электромагнитных переходов между ними появился ряд исследований, выполненных как у нас, так и за границей, в которых сравнивались результаты теории с экспериментальными данными и делались попытки дальнейшего развития теории. В этом разделе мы остановимся на сравнении результатов теории с экспериментом.

1. В работе канадских физиков Кинга и Джонса [4] исследовались возбужденные состояния четырех изотопов осмия. Авторы сравнивают полученные результаты с выводами теории неаксиальных ядер [2, 3] и с выводами более ранних теорий. Отождествляя второе возбужденное состояние, имеющее спин 2, с γ-колебаниями, авторы приходят к заключению, что ядра осмия имеют малую устойчивость по отношению к изменению формы («мягкие» ядра). В связи с этим высказывается сомнение в возможности использования представления об устойчивой форме ядра*. Несмотря на это заключение статья [4] заканчивается словами: «Теория Давыдова и Филиппова является очень привлекательной, так как она приводит прежде всего к детальному численному предсказанию относительно расположения уровней и вероятностей переходов для этих ядер. В противоположность этому теория Бора и Моттельсона, использующая β- и γ-колебания, приводит только к оценкам по порядку величины, что может быть шутливо названо «мягкая теория» («soft theory») для «мягких» ядер.

2. В работе канадских физиков Де Милле, Кавапага, Мура, Уивера и Уайта [5] был повторен расчет положения вращательных энергетических состояний, имеющих спины 4, 6, 8. Результаты совпали с расчетами, выполненными в работе [3]. Далее авторы работы [5] сравнили результаты теории с имеющимися экспериментальными данными и пришли к заключению, что: «Теория Давыдова и Филиппова успешно объясняет большое число ядерных энергетических уровней. Однако она не может предсказать всех низколежащих возбужденных уровней, так как существуют другие 0^+- и 2^+-уровни, наличие которых не связано с вращением твердого асимметричного тела».

3. В работе американских физиков Малман и Керман (Арагонская национальная лаборатория, США, препринт 1959 г.) также проведено сравнение результатов теории вращательных состояний неаксиальных ядер с экспериментальными данными. На основе этого сравнения авторы приходят к заключению, что: «Теория асимметричного волчка согласуется с экспериментальными данными для более широкой области ядер, чем теория симметричного волчка. Однако в современном состоянии она не объясняет полностью низколежащие энергетические уровни четных состояний с $\frac{E_1(4)}{E_1(2)} < 2{,}67$». В работе предлагается приближенная формула для введения поправки в положение энергетических уровней, обусловленной взаимодействием вращения с колебаниями поверхности

---

[*] Следует отметить, что теория вращательных состояний неаксиальных ядер не базируется на предположении о «жесткости» формы ядра по отношению к изменению γ. Достаточно, чтобы среднее квадратичное отклонение $\overline{\gamma^2}$ было отлично от нуля и не изменялось значительно при вращении ядра.

ядра:

$$E_i(J) = E_i^0(J) - b\,\{E_i^0(J)\}^2, \tag{2}$$

где $E_i^0(J)$ — энергия уровня спина J в адиабатическом приближении. Авторы отмечают, что введение такой поправки улучшает согласие теории с экспериментом. В качестве примера дается сравнение экспериментальных значений отношений энергии возбужденных состояний ядра Os^{190} к энергии первого возбужденного состояния с выводами теории неаксиальных ядер и теории аксиальных ядер. Это сравнение приведено в следующей таблице.

Отношение энергий уровней $\dfrac{E_i(J)}{E_1(2)}$ для ядра Os^{190}

Состояние		Эксперим. данные	Теоретические данные	
спин и четность	№ уровня		неаксиальные ядра	аксиальные ядра
2^+	2	2,99	2,98	—
4^+	1	2,94	2,96	3,05
6^+	1	5,61	5,60	5,44
8^+	1	8,90	8,89	7,11

4. Большую работу по сравнению экспериментальных данных с теорией неаксиальных ядер для вероятностей квадрупольных электрических переходов между вращательными состояниями проделал Ван Паттер [6] (Франклинский институт, США, препринт 1959 г.). На рис. 2, заимствованном из работы Ван Паттера, изображена теоретическая кривая отношения приведенных вероятностей $E2$-переходов $\dfrac{B(E2;\ 2' \to 2)}{B(E2;\ 2' \to 0)}$ между двумя уровнями спина 2 и непосредственно со второго возбужденного уровня в основное состояние. Там же указаны экспериментальные отношения для 45 ядер. Следует иметь в виду, что при вычислении экспериментальных отношений имеется некоторая неопределенность из-за примеси магнитных дипольных переходов $2' \to 2$, которая в ряде случаев оценивается очень грубо. Если исключить некоторые ядра S^{34}, Ce^{140}, Zr^{92}, возбужденные состояния которых нельзя полностью относить к вращательным состояниям, то из рис. 2 следует, что теория удовлетворительно передает связь указанных отношений вероятностей переходов с экспериментальными отношениями энергий $\dfrac{E_2(2)}{E_1(2)}$. На рис. 3

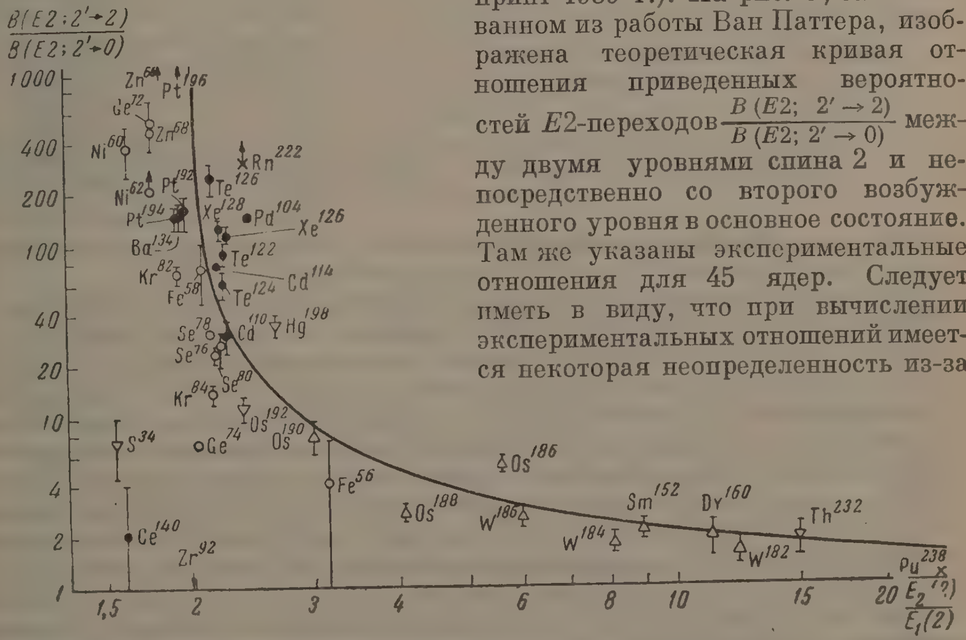


Рис. 2. Сравнение теоретических и экспериментальных отношений приведенных вероятностей $E2$-переходов между уровнями $2' \to 2$ и $2' \to 0$. Кривая — по Давыдову и Филиппову

изображено сравнение теоретического отношения приведенных вероятностей переходов с основного уровня на два первых возбужденных состояния спина 2 с экспериментальными значениями, полученными для 20 ядер из данных о кулоновском возбуждении в работах Барлоутауда с сотрудниками и Стельсона и Мак Гована. Ван Паттер отмечает по поводу этого рисунка: «Согласие с теорией Давыдова и Филиппова действительно удивительно в особенности потому, что ни одна другая теория не дает количественных оценок этого отношения».

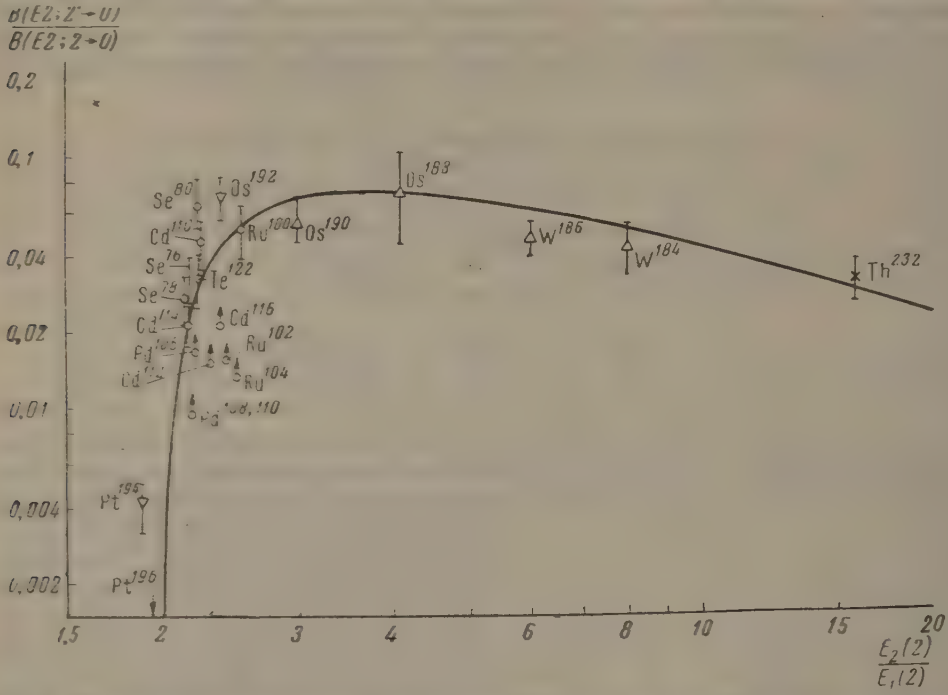


Рис. 3. Сравнение теоретических и экспериментальных отношений приведенных вероятностей $E2$-переходов между уровнями $0 \to 2'$ и $0 \to 2$. Кривая — по Давыдову и Филиппову

5. Широкое сравнение результатов теории неаксиальных ядер с экспериментальными данными провели ленинградские физики Григорьев и Авотина [7]. На рис. 1 (заимствованном из этой работы) изображены кривыми линиями зависимости вращательных уровней энергии от параметра неаксиальности γ в интервале $10 \div 30^\circ$. Точками отмечены экспериментальные значения отношений энергий уровней и их отношение к теоретическим кривым соответствующего спина для 15 атомных ядер. Из этого рисунка видно, что наибольшие отклонения экспериментальных значений от теоретических наблюдаются у ядер Mg^{24}, Gd^{154} и Hg^{198}. Отклонение увеличивается при возрастании вращательного момента возбужденного состояния ядра. Григорьев и Авотина отмечают, что поправки к энергетическим уровням плохо описываются членом $-bJ^2(J+1)^2$, который обычно используется в теории аксиальных ядер. Далее отмечается, что выполнение равенства $\varepsilon\,(3) = \varepsilon_1\,(2) + \varepsilon_2\,(2)$, следующего из адиабатической теории неаксиальных ядер, нельзя считать хорошим критерием применимости адиабатического приближения.

II. Дальнейшее развитие теории вращательных состояний неаксиальных четно-четных атомных ядер

Приведенные в предыдущем разделе результаты сравнения экспериментальных данных с теорией вращательных состояний неаксиальных ядер, основанной на упрощающих предположениях, упомянутых во введении, показывают, что теория в общих чертах описывает наблюдаемые в эксперименте соотношения. Однако при более детальном сравнении мы убедимся, что это соответствие является неполным. Наибольшие отклонения экспериментальных данных от теоретических наблюдаются для ядер, у которых отношение энергий $\frac{E_2(2)}{E_1(2)} < 3$. Естественно, что для выявления причин таких расхождений требуется прежде всего выяснить, как изменятся результаты простой теории вращательных состояний неаксиальных ядер, если отказаться от упомянутых выше упрощений.

Вначале мы остановимся на работах, в которых исследовалась роль выбора явной зависимости главных моментов инерции ядра от параметров, определяющих форму ядра. В связи с тем, что экспериментальные значения моментов инерции атомных ядер занимают промежуточное положение между моментами твердого тела и моментами гидродинамической модели, в работе Мак Дональда (Харуэлл, Англия, препринт 1959 г.), предложено для описания моментов инерции ядра использовать выражение

$$I_i = I_i^H\left[\left(\frac{I_i^H}{I_i^R}\right)^{1/2} + p\right]^{-2},\qquad i = 1,\ 2,\ 3, \qquad (3)$$

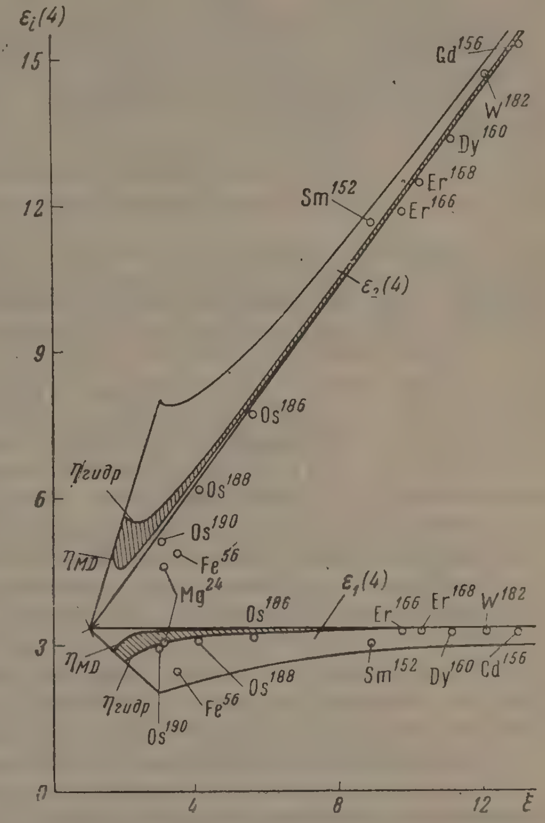


Рис. 4. Зависимость отношения энергий двух вращательных уровней со спином 4 от значений параметров ξ и η

где I_i^R — моменты инерции твердого эллипсоида; I_i^H — моменты инерции, совпадающие с (1) при $A = 4B\beta^2$; p — новый параметр, который принимается равным 0,1 или 0,2. Выражение (3) обладает тем свойством, что при $p \to 0$ $I_i \to I_i^R$. При $p \neq 0$ и $\gamma \to 0$ момент инерции $I_3 \to 0$. При $p \neq 0$ и $\beta \to 0$ все значения $I_i \to 0$.

Формулу (3) можно рассматривать как эмпирическую формулу, учитывающую отклонение значений моментов инерции ядра от их значений, даваемых гидродинамической моделью. В работе Мак Дональда исследовались только вращательные состояния, имеющие спин, равный 2. В этом случае, как показано в работе [8], нельзя установить, какие из поправок более существенны: неадиабатические условия или отклонения значений моментов инерции от их гидродинамических значений. Поэтому попытка Мак Дональда отнести все поправки только к выбору значения параметра p не может быть оправдана (см. ниже).

В работе Давыдова, Работнова и Чабана [8] были исследованы вращательные состояния неаксиального ядра с тремя произвольными главными моментами инерции. Показано, что если выражать энергию всех вращательных состояний в безразмерных величинах $\varepsilon(J) = \frac{E(J)}{E_1(2)}$, где

$E_1(2)$ — энергия первого возбужденного состояния, то энергия вращательных состояний со спинами 3 и 5 будет непосредственно определяться из экспериментально определяемого отношения $\xi = \frac{E_2(2)}{E_1(2)}$ при помощи формул

$$\varepsilon(3) = 1 + \xi, \quad \varepsilon_1(5) = 4 + \xi, \quad \varepsilon_2(5) = 1 + 4\xi$$

независимо от конкретных значений моментов инерции ядра. Энергии вращательных состояний с другими значениями спинов оказываются зависящими не только от параметра ξ, но и от другого параметра η, который может изменяться в интервалах, определяемых значением ξ, при помощи неравенств

$$\left.\begin{aligned} \xi^2(3-\xi) \leqslant 54\eta \leqslant 3\xi - 1, &\text{ если } 1 \leqslant \xi \leqslant 3, \\ 0 \leqslant 54\eta \leqslant 3\xi - 1, &\text{ если } \quad \xi \geqslant 3. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Конкретное значение параметра η зависит от характера движений нуклонов в ядре, определяющих соответствующие значения моментов инерции ядра. В частности, если моменты инерции выражаются формулами (1), значение η определяется выражением:

$$\eta = \eta_{\text{гидр}} = \frac{\xi^2}{18(1+\xi)}.$$

На рис. 4 изображены полученные в работе [8] зависимости отношений $\varepsilon_1(4)$ и $\varepsilon_2(4)$ от ξ для разных значений η, удовлетворяющих неравенствам (4). Заштрихованная область соответствует значениям η, лежащим между $\eta_{\text{гидр}}$ и η_{MD}, соответствующего моментам инерции, определяемым при помощи (3) при $\beta = p = 0{,}2$.

Отметим, что значения η, удовлетворяющие неравенствам (4), соответствуют всем возможным соотношениям между главными моментами инерции, в частности и таким, которые заведомо не реализуются в ядре. Например, случай вращения твердого сферического тела ($I_1 = I_2 = I_3$; $\xi = 1$), которому на рис. 4 соответствует точка, отмеченная крестом. Таковы же случаи, для которых значение η близко к нулю.

В настоящее время принято считать, что в ядрах моменты инерции соответствуют промежуточным значениям между моментами инерции, получаемыми в гидродинамической модели и модели вращения твердого тела. К такому же заключению приводят и теоретические расчеты Мигдала [9]. Поэтому реальные соотношения между моментами инерции ядра, по-видимому, соответствуют значениям η, для которых отношения энергий $\varepsilon_i(J)$ смещены от гидродинамических значений в направлении областей, заштрихованных на рис. 4. Если учесть это обстоятельство, то мы убедимся, что отношения энергий $\varepsilon_i(J)$ мало изменяются при допустимых для атомных ядер изменениях значений η. Эта зависимость особенно мала при $\xi \geqslant 4$.

Почти все известные нам в настоящее время экспериментальные отношения $\varepsilon_1(4)$ лежат ниже заштрихованных на рис. 4 возможных (в адиабатическом приближении) теоретических значений, а экспериментальные отношения энергий $\varepsilon_2(4)$ лежат ниже теоретических отношений для любых η, удовлетворяющих неравенствам (4). Это указывает на то, что согласие с экспериментом не может быть улучшено путем перехода от гидродинамических моментов инерции к промежуточным между ними и моментами инерции, соответствующими модели твердого тела. Как легко видеть из рис. 4, если мы выберем формально такие соотношения между тремя главными моментами инерции ядра, которые не реализуются в ядре, но улучшают согласие с экспериментальными отношениями $\varepsilon_1(4)$, то мы одновременно ухудшим согласие для отношений $\varepsilon_2(4)$. Таким образом, можно утверждать, что расхождение теории с экспериментом обусловлено использованным при расчете адиабатическим приближением.

Исследование, проведенное в работе [8], позволяет надеяться, что изучение поправок к адиабатическому приближению можно проводить на основе гидродинамического приближения для главных моментов инерции атомных ядер.

Теория коллективных возбуждений для неаксиальных четно-четных ядер с учетом взаимодействия вращательных и колебательных состояний развивалась в работе Чабана [10]. В этой работе показано, что эффективность связи вращения с β-колебаниями поверхности ядра зависит от значения безразмерного параметра $\delta = 2^{-1/2}\beta/\beta_{00}$, соответствующего отношению параметра β, определяющего отклонение от сферический симметрии, к амплитуде нулевых колебаний β_{00} поверхности ядра. Отделение вращательного движения от колебательного возможно только при значениях $\delta > 2{,}5$. При меньших значениях δ взаимодействие вращения с колебаниями столь велико, что такое разделение теряет смысл и следует говорить только о коллективных возбуждениях ядра. При $\delta < 1$ коллективные движения снова сводятся к одному типу, теперь уже к колебаниям поверхности ядра.

Как показано Чабаном [10], при $\delta > 3$ поправка к вращательной энергии за счет связи с колебаниями поверхности ядра приближенно может быть выражена формулой (2), где $E_i^0(J)$ — энергия i-го вращательного уровня, имеющего спин J; b — параметр, характеризующий данное ядро. Величина параметра b зависит от положения первого возбужденного уровня со спином 0, соответствующего β-колебаниям. При $\delta < 3$ поправки к адиабатическому приближению становятся большими и не сводятся к простой формуле (2).

Значения $\delta < 2$ имеют ядра Hg^{198}, Fe^{56}, Cd^{110}, Cd^{114}. Для этих ядер поправки к адиабатическому приближению велики. Значения $\delta > 3$ наблюдаются у ядер Os^{192}, Os^{190}, Os^{188}, Os^{186}, Er^{166}, Er^{168}, Dy^{160}, Gd^{156} и некоторых других. Вращательные состояния этих ядер сравнительно хорошо описываются адиабатической теорией. Ядра типа Gd^{154} и Sm^{152} занимают промежуточную область $2 < \delta < 3$.

В работе Чабана также показано, что соотношение $\varepsilon(3) = \varepsilon_1(2) + \varepsilon_2(2)$ теории неаксиальных ядер мало чувствительно к поправкам на неадиабатичность. Поэтому оно не может служить мерой отклонения от адиабатических условий. Это согласуется с выводами Григорьева и Авотиной, полученными на основе анализа экспериментальных данных.

Если предположить, что заряд ядра равномерно распределен по объему ядра и что главные моменты инерции ядра связаны с γ-формулой (1), то относительные вероятности $E2$-переходов между вращательными уровнями неаксиального ядра, при учете поправок к адиабатическому приближению, в основном определяются изменением значения параметра γ, приписываемого данному ядру. Учет поправок к адиабатическому приближению в положении уровней приводит к небольшому (~5%) уменьшению значения γ, вычисленного по формулам адиабатического приближения. Экспериментальные определения вероятностей электромагнитных переходов между возбужденными состояниями атомных ядер еще очень не точны (ошибка порядка 20—40 %). Данные разных авторов в некоторых случаях отличаются друг от друга в несколько раз. Поэтому детальное сравнение теории с экспериментом еще очень затруднено.

III. Теория вращательных состояний нечетных атомных ядер

В нечетных атомных ядрах энергия однонуклонных возбуждений часто незначительно превышает энергию вращения, поэтому при исследовании вращательных состояний следует учитывать возможность невыполнения адиабатических условий как по отношению к колебаниям поверхности ядра, так и по отношению к однонуклонным возбуждениям. Причем для ряда случаев, по-видимому, более существенно взаимодействие вращения с однонуклонным движением. Это взаимодействие может значительно менять структуру вращательного спектра.

Для исследования вращательных состояний нечетного ядра будем исходить из оператора Гамильтона, предложенного в работах Бора и Моттельсона:

$$H = \frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^{3}\frac{(\hat{J}_i - \hat{j}_i)^2}{I_i} + H_p + T\beta\{\cos\gamma\cdot(3\hat{j}_3^2 - \hat{\mathbf{j}}^2) + \sqrt{3}(\hat{j}_1^2 - \hat{j}_2^2)\sin\gamma\}, \qquad (5)$$

где I_i — три главных момента инерции ядра, определяемые формулой (1); J_i и j_i — соответственно три проекции операторов полного момента ядра и момента внешнего нуклона. Первое слагаемое в (5) соответствует оператору энергии вращения остова ядра; H_p — оператор Гамильтона внешнего нуклона, находящегося в центрально-симметричной части поля остова ядра. Последнее слагаемое в (5) соответствует оператору взаимодействия внешнего нуклона с несферической частью поля остова ядра.

Обычно исследовались системы, описываемые гамильтонианом (5) при $\gamma = 0$, что соответствовало модели нечетного аксиально-симметричного ядра. Энергетический спектр такой системы зависит от схемы связи углового момента $\mathbf{J}$ внешнего нуклона и углового момента вращения:

$$\mathbf{R} = \mathbf{J} - \mathbf{j}. \qquad (6)$$

Схема связи этих моментов определяется относительной ролью, которую играют взаимодействие нуклона с несферической частью потенциальной ямы, с одной стороны, и вращения ядра, с другой стороны. Роль последнего определяется расстоянием между соседними вращательными уровнями. Если энергия первого взаимодействия велика по сравнению с разностью вращательных уровней, то говорят о случае сильной связи. Если имеет место обратное неравенство, то говорят о слабой связи. Разумеется, имеются промежуточные случаи между этими двумя предельными. Следует также иметь в виду, что расстояния между соседними вращательными уровнями возрастают с увеличением момента вращения R, и при некоторых значениях R они могут превысить энергию связи нуклона с несферической частью потенциала. Таким образом в одном и том же ядре случай сильной связи может перейти в случай слабой связи.

В случае сильной связи в аксиально симметричном ядре интегралом движения является проекция Ω углового момента нуклона на ось ядра. При этом полный угловой момент нуклона, вообще говоря, может не быть интегралом движения. Этот случай рассмотрен в известных работах Бора и Моттельсона. В случае слабой связи проекция углового момента внешнего нуклона на ось ядра не имеет определенного значения.

Распространение случая сильной связи на неаксиальные нечетные ядра было предпринято недавно Дэвидсоном (Политехнический институт, Нью-Йорк, США, препринт 1959 г.). Дэвидсон нашел собственные значения оператора Гамильтона, получаемого из (5) при отбрасывании всех членов, кроме

$$H_0 = \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\hat{J}_i^2}{I_i}.$$

Такое предельное упрощение задачи возможно в некотором приближении в аксиальных нечетных ядрах и мало оправдано для неаксиальных нечетных ядер. Дэвидсон получил явное выражение для энергии состояний со спинами $J = {}^1/_2$ и ${}^3/_2$:

$$E_{1/2} = \frac{9}{8\sin^2(3\gamma)},$$

$$E_i\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{45 - (-1)^i\, 12\sqrt{9 - 8\sin^2(3\gamma)}}{8\sin^2(3\gamma)}, \quad i = 1, 2.$$

Энергии этих состояний и остальных состояний, соответствующих $J \leqslant {}^9/_2$, найденных численным расчетом, изображены на рис. 5 в единиах $\hbar^2(4B\beta^2)^{-1}$. Те же результаты были получены раньше Филипповым аботa не опубликована). Недостатком такой упрощенной модели явля- тся стремление к бесконечности энергий всех уровней (включая энергию сновного состояния) при переходе к аксиальным ядрам ($\gamma \to 0$). Однако азности энергетических уровней $E_1(J) - E_1(^1/_2)$ остаются конечными и ри $\gamma \to 0$.

Для исследования влияния связи вращения ядра с движением внеш- его нуклона на вращательные состояния атомного ядра нами [11] был ассмотрен случай слабой связи внеш- его нуклона с несферической частью отенциала ядра. Случай предельно сла- ой связи в системе, описываемой га- ильтонианом (5), реализуется в состо- ниях внешнего нуклона с квантовым ислом $j = {}^1/_2$. Конечно, взаимодей- твие внешнего нуклона с несфериче- кой частью потенциала остова ядра в еальном ядре не описывается точно оследним слагаемым оператора (5), оммутирующего с оператором $\hat{\mathbf{j}}^2$. В вязи с этим полный момент нуклона не сегда является интегралом движения.)днако можно думать, что в некоторых драх, когда примесь состояний с $j \neq {}^1/_2$ вляется малой, будет осуществлять- я случай слабой связи и тогда, когда не является очень малой величиной. случае слабой связи в первом при- лижении можно не учитывать связь нешнего нуклона с несферической ча- тью потенциала остова ядра.

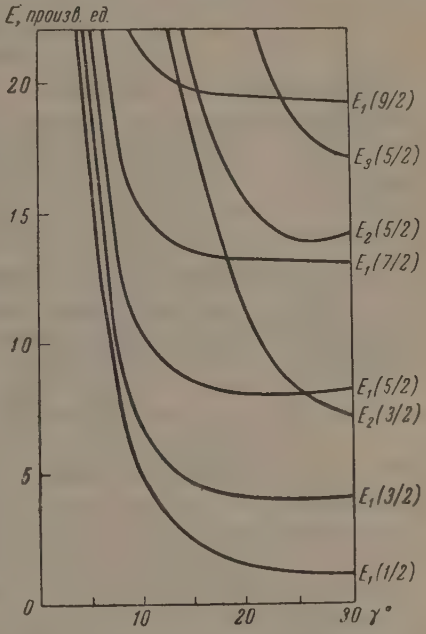


Рис. 5. Энергия вращательных состояний E $\left(\text{в единицах } \frac{\hbar^2}{4B\beta^2}\right)$ нечетных атомных ядер для случая слабой связи (вычисления Дэвидсона)

Вначале исследуем в этом прибли- кении вращательные состояния акси- льного ядра. Обычно в ядерной физи- е при исследовании однонуклонных остояний предполагается, что ядро не ращается. Если ядро вращается, то вращательное и нуклонное движе- ия влияют друг на друга. Предположим, что это влияние можно опи- ать оператором, пропорциональным скалярному произведению соот- етствующих угловых моментов. Тогда в приближении слабой связи ператор Гамильтона аксиального ядра будет иметь вид

$$H = A\hat{\mathbf{R}}^2 + W\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{j}} + H_p, \tag{7}$$

де A — параметр, определяемый моментом инерции ядра; W — параметр, арактеризующий величину связи момента внешнего нуклона и углового омента вращения.

Следует отметить, что в работе Зарецкого и Шутько [12] уже дела- ась попытка введения дополнительного взаимодействия спина нуклона вращением ядра. Оператор этого взаимодействия, которое называлось вазимагнитным взаимодействием спина нуклона с вращением, выбирал- я, по аналогии со «случаем b по Гунду» для двухатомных молекул, виде

$$\gamma(\hat{\mathbf{R}} + \hat{\mathbf{L}})\mathbf{S},$$

де $\hat{\mathbf{L}}$ — оператор орбитального углового момента нуклона, а $\mathbf{S}$ — опе- атор спина нуклона.

Учитывая (6), находим $\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{j}} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{R}^2 - \hat{j}^2)$. Подставляя это знач ние и (6) в (7), легко определить среднее значение оператора (7) в с стоянии с определенными значениями R, J и $j = {}^1/_2$:

$$E = AR(R+1) + \frac{W}{2}\{J(J+1) - R(R+1)\} + E_0^{'}. \qquad (8$$

Квантовое число R, соответствующее вращению четного остова ядр принимает только четные значения, следовательно:

$$R = J + \frac{1}{2}(-1)^{J+{}^1/_2}.$$

Подставляя это значение в (8), находим окончательно

$$E(J) = A\left\{J(J+1) + a(-1)^{J+{}^1/_2}\left(J + \frac{1}{2}\right)\right\} + E_0, \qquad (9$$

где

$$a = \left(1 - \frac{W}{2A}\right). \qquad (1($$

Формула (9) по форме в точности совпадает с формулой Бора и Мо тельсона для случая сильной связи при $K = \Omega = 1/2$. Однако физическ смысл постоянной a теперь иной. У Бора и Моттельсона параметр a име значение

$$a^{BM} = \sum(-1)^{j-{}^1/_2}\left(j + \frac{1}{2}\right)|C_j|^2,$$

где $|C_j|^2$ — вероятность того, что нуклон в данном состоянии имеет угл вой момент j.

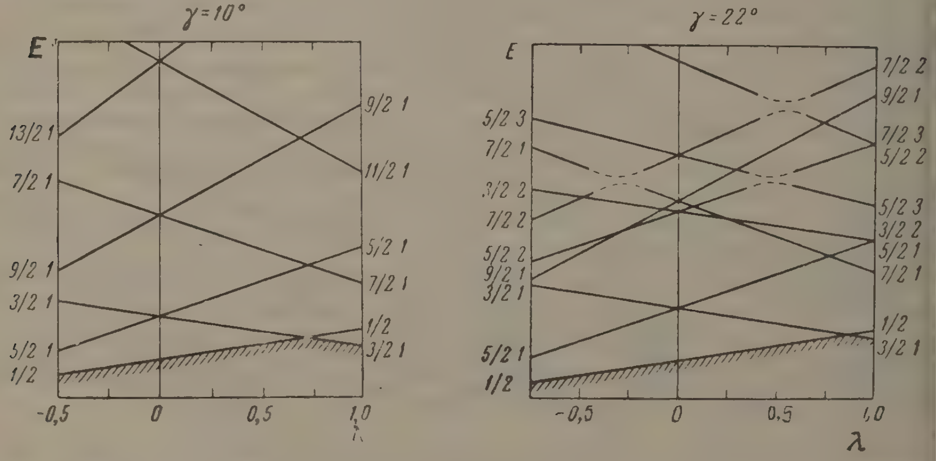


Рис. 6. Энергия вращательных состояний нечетных неаксиальных ядер (случай слабой связи, $j={}^1/_2$) как функция параметра λ, определяющего связь момента вращения с моментом нуклона

Согласно (9), взаимодействие внешнего нуклона с вращением приводи к смещению и расщеплению вращательных уровней остова ядра. Пр $W/A < 4$ основное состояние ядра соответствует покоящемуся остову имеет спин ${}^1/_2$. При $W/A > 4$ спин основного состояния ядра равен ${}^3/$ т. е. остов ядра в основном состоянии совершает вращательное движени

В случае неаксиальных нечетных ядер остов ядра имеет форму тре осного эллипсоида. В этом случае при слабой связи ($j = {}^1/_2$) оператор Г мильтона остова и внешнего нуклона записывается в виде

$$H = \frac{\hbar^2}{B\beta^2}\left\{\frac{1}{8}\sum_{i=1}^{3}\frac{(\hat{J}_i - \hat{j}_i)^2}{\sin^2\left(\gamma - \frac{2}{3}\pi i\right)} + \lambda\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{j}}\right\} + H_p.$$

Зависимость собственных значений этого оператора для случая $\gamma=10^\circ$ $\gamma=22^\circ$ от значений безразмерного параметра λ представлена на рис. 6. работе [11] вычислены вероятности $E2$ и $M1$ переходов между вращательыми состояниями таких ядер, которые относятся к случаю слабой связи.

Следует отметить, что построение теории вращательных состояний еаксиальных ядер находится еще в начальной стадии развития.

IV. Теоретические вычисления равновесной формы атомных ядер

Вопрос о равновесной форме ядра с одним внешним нуклоном иследовался Бором [13]. При этом он постулировал, что форма ядра остатся аксиально-симметричной, и определял отклонение от сферической имметрии. В работе Филиппова [14] показано, что в случае одного нукона вне замкнутых оболочек точное решение задачи без использования акого упрощения приводит к тому же выводу, что и приближенное решеие, найденное Бором.

При наличии нескольких нуклонов вне заполненных оболочек исслеование равновесной формы атомного ядра значительно усложняется з-за необходимости учета корреляции в движении внешних нуклонов. та корреляция возникает как за счет непосредственного взаимодействия нешних нуклонов между собой, так и за счет принципа Паули.

В работе Давыдова и Филиппова [15] исследовалась равновесная форма дра в предположении, что пара внешних нуклонов одного типа взаимодейтвует с остовом как единое целое. Было показано, что такое предположеие в ряде случаев приводит к неаксиальной форме ядра. В работе Филипова [14] исследовался противоположный случай, когда можно пренебречь заимодействием между внешними нуклонами, т. е. когда корреляция движении внешних нуклонов обусловлена только принципом Паули. Филиппов показал, что при наличии трех нуклонов в оболочке $j=5/2$ инимум энергии ядра соответствует форме ядра с параметром неаксиальности $\gamma=\pi/6$. В общем же случае частичное заполнение оболочки нуклонами одного типа приводит к аксиальной форме ядра. При этом при заполении оболочки менее чем наполовину минимум энергии соответствует форме ядра со значением $\gamma=\pi/3$, т. е. сплюснутому эллипсоиду вращения с осью симметрии вдоль координатной оси Y. При заполнении оболочки более чем наполовину минимум энергии соответствует $\gamma=0$, т. е. вытянутому эллипсоиду вращения с осью симметрии вдоль координатной оси Z. В связи с этим в ядрах, у которых протоны (нейтроны) заполняют какуюлибо оболочку меньше чем наполовину, а нейтроны (протоны) заполняют другую оболочку более чем наполовину, равновесная форма ядра может не иметь аксиальной оси симметрии. Путем прямых вычислений Филиппов показал, что конфигурациям

$$\left(\frac{5}{2}\right)^1\left(\frac{7}{2}\right)^{-1};\quad \left(\frac{5}{2}\right)^1\left(\frac{7}{2}\right)^{-3};\quad \left(\frac{5}{2}\right)^2\left(\frac{7}{2}\right)^{-1};\quad \left(\frac{5}{2}\right)^2\left(\frac{7}{2}\right)^{-2};\quad \left(\frac{5}{2}\right)^2\left(\frac{7}{2}\right)^{-3};$$

$$\left(\frac{5}{2}\right)^1\left(\frac{9}{2}\right)^{-1}\text{ и др.}$$

соответствует неаксиальная форма ядра.

Таким образом корреляция в движении внешних нуклонов, приводящая к конкурирующим аксиальным деформациям ядра как вдоль оси Y, так и вдоль оси Z, может в ряде случаев приводить к неаксиальной форме ядра. Форма ядра будет близкой к аксиальной, когда одно из этих влияний будет существенно преобладать над другим. Такое положение наблюдается у сильно деформированных ядер.

Исследования Филиппова подтверждают расчеты, проведенные ранее Гейликманом [16] и Заикиным [17], рассмотревшими равновесную форму ядра для конкретных видов одночастичного потенциала, но без учета спин-орбитального взаимодействия.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Давыдов А. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 792 (1959).
2. Давыдов А. С., Филиппов Г. Ф., Ж. экспер. и теор. физ., **35**, 440 (1958).
3. Давыдов А. С., Ростовский В. С., Ж. экспер. и теор. физ., **36**, 1788 (1959).
4. King W., Johns M., Canad. J. Phys., **37**, 755 (1959).
5. De Mille G., Kavanagh T., Moore R., Weaver R., White W., Canad. J. Phys., **37**, 1036 (1959).
6. Van Patter D. M., Nucl. Phys., **14**, 42 (1959/60).
7. Григорьев Е. П., Авотина М. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., **24**, 324 (1960).
8. Давыдов А. С., Работнов Н. С., Чабан А. А., Ж. экспер. и теор. физ., 38, 1311 (1960).
9. Мигдал А. Б., Ж. экспер. и теор. физ., **37**, 249 (1959).
10. Чабан А. А., Ж. экспер. и теор. физ., **38**, 1630 (1960).
11. Давыдов А. С., Nucl. Phys., **15** (1960).
12. Зарецкий Д. Ф., Шутько А. В., Ж. экспер. и теор. физ., **32**, 370 (1957).
13. Bohr A., Dan. Mat.-Fys. Medd., **26**, № 14 (1953).
14. Филиппов Г. Ф., Ж. экспер. и теор. физ., 38, 1316 (1960).
15. Давыдов А. С., Филиппов Г. Ф., Ж. экспер. и теор. физ., **36**, 1467 (1959).
16. Гейликман Б. Т., Ж. экспер. и теор. физ., 35, 989 (1958).
17. Заикин Д. И., Ж. экспер. и теор. физ., 35, 529 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. В. ГРОШЕВ, А. М. ДЕМИДОВ и В. Н. ЛУЦЕНКО

СПЕКТР γ-ЛУЧЕЙ ИЗ РЕАКЦИИ Cl^{35} (n, γ) Cl^{36}

Спектр γ-лучей, возникающих при захвате тепловых нейтронов Cl^{35}, измерялся нами ранее при помощи магнитного комптоновского спектрометра с разрешением 2% [1]. В настоящей работе приводятся результаты измерений того же спектра, полученные с новым магнитным комптоновским спектрометром, описанным в статье [2]. Там же приведена схема опыта.

Для измерений нами использовалась соль NaCl. Вес образца — 1,3 кг. Размер образца 50×100×190 мм. Соль NaCl была выбрана потому, что присутствие в спектре линий, сопровождающих β-распад Na^{24}, давало нам две реперные точки для калибровочной кривой спектрометра. Поскольку сечение захвата тепловых нейтронов хлором равно 33,6 барн, а для натрия — 0,505 барн, то в спектре могут проявиться только наиболее интенсивные линии из реакций $Na^{23}(n,\gamma)Na^{24}$. Расположение таких линий нам хорошо известно из измерений со старым прибором [1].

Полученный γ-спектр представлен на рис. 1 и 2 (вклейки I и II). Приведенный на этих рисунках спектр определен из экспериментально полученного спектра путем вычитания из него фона, который обусловлен несколькими причинами.

Во-первых, это — фоновое излучение, идущее из канала реактора. Эта часть фона измерялась с аналогичным образцом, окруженным слоем карбида бора. γ-Линии фонового излучения 0,477, 2,223, 4,944 и 7,363 MeV, которые обусловлены реакциями $B^{10}(n,\alpha,\gamma)Li^{7}$, $H(n,\gamma)D$, $C^{12}(n,\gamma)C^{13}$ и $Pb^{207}(n,\gamma)Pb^{208}$, из экспериментального спектра не вычитались, поскольку их интенсивность изменяется в случае окружения образца карбидом бора.

Второй причиной образования фона является регистрация спектрометром электронов пар, образуемых γ-лучами в конверторе. Эта часть фона определялась путем измерения спектра позитронов пар; для этого направление полей в обоих магнитах менялось на обратное. Вычитались также совпадения, обусловленные электронами, выбиваемыми из входного окна сепаратора, и случайные совпадения, составляющие ~0,5 совп/3 мин. Суммарный фон, вычтенный из измеренного спектра, составляет 2 совп/3 мин при $h\nu = 1$ MeV и 10 совп/3 мин при $h\nu = 5$ MeV.

В таблице приведены энергии и интенсивности выделенных из спектра γ-линий. При определении энергий γ-лучей использовалась калибровочная кривая, построенная по реперным точкам (см. работу [2]). При измерении интенсивностей учитывалась спектральная чувствительность спектрометра (в частности, было учтено влияние рассеяния электронов в конверторе и проходном счетчике), а также зависимость поглощения γ-лучей в образце и на пути от образца к конвертору от их энергии. В интервале энергий 1 ÷ 8 MeV коэффициент поглощения γ-лучей в образце меняется в ~1,5 раза, а коэффициент поглощения в канале — в ~1,9 раза.

Приведенные в таблице интенсивности выражены в числах γ-квантов на 100 захваченных нейтронов. Они получены нормировкой всей энергии, уносимой γ-лучами, к энергии связи нейтрона. Ошибка в определении абсолютных интенсивностей составляет примерно 10% для интенсивных линий и может достигать 50% для малоинтенсивных линий и γ-линий с $h\nu \lesssim 0,6$ MeV.

У хлора два стабильных изотопа Cl^{35} и Cl^{37}. Однако в 99,6% случаев происходит захват нейтрона в Cl^{35}. Это дает основание приписать все найденные нами γ-линии переходам в Cl^{36}.

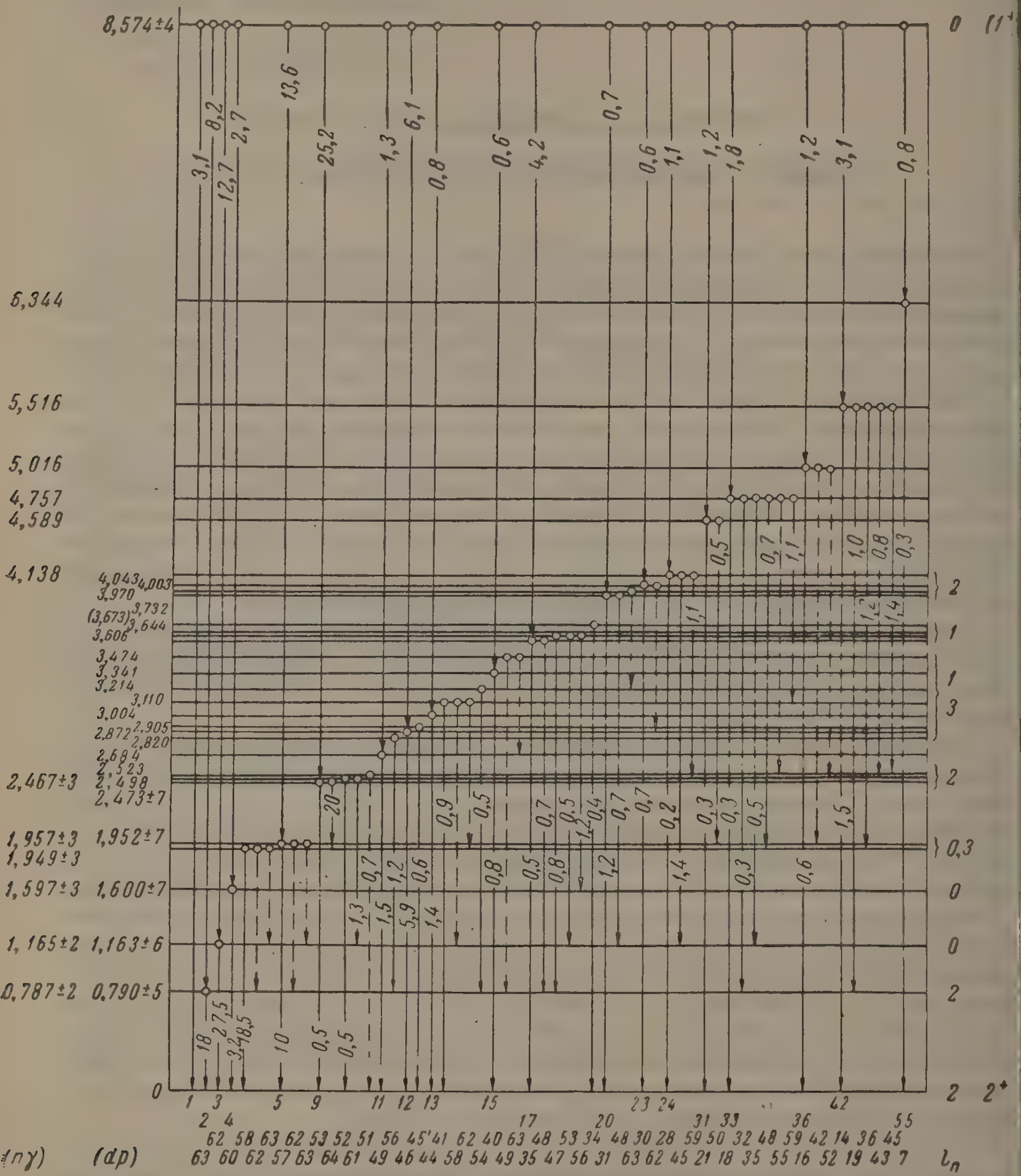

8,574±4
6,344
5,516
5,016
4,757
4,589
4,138
2,467±3
1,957±3
1,949±3
1,597±3
1,165±2
0,787±2
4,043
4,003
3,970
3,732
(3,673)
3,644
3,606
3,474
3,341
3,214
3,110
3,004
2,905
2,872
2,820
2,684
2,523
2,498
2,473±7
1,952±7
1,600±7
1,163±6
0,790±5
0
0 (1⁺
2
1
1
3
2
0,3
0
0
2
2 2⁺
3,1
8,2
12,7
2,7
13,6
25,2
1,3
6,1
0,8
0,6
4,2
0,7
0,6
1,1
1,2
1,8
1,2
3,1
0,8
18
27,5
3,2
48,5
10
0,5
0,5
20
(nγ)
(dp)
l_n

Рис. 3. Схема γ-переходов ядра Cl^{36}

Используя данные таблицы, мы составили схему γ-переходов в ядре Cl^{36}. Она изображена на рис. 3. При составлении схемы были использованы данные об энергиях уровней, полученные при исследовании реакции (d,p) в работе [4]. В этой работе спектр уровней детально исследовался только до энергии 4,04 MeV. Об уровнях, лежащих выше этой энергии, будет сказано ниже. Энергия связи нейтрона взята из работы [3].

Заметим, что у нас точность нахождения энергии γ-линий в основном определяется ошибкой в энергиях линий, которые используются нами в качестве реперных. Однако разность энергий близких γ-линий может быть определена с большей точностью. Это обстоятельство, в сочетании

возможностью более точного измерения энергий γ-линий с $h\nu \lesssim 2$ MeV, озволило определить энергию некоторых уровней точнее, чем это сделано работе [4]. Эти данные приведены в крайнем левом столбце на рис. 3.

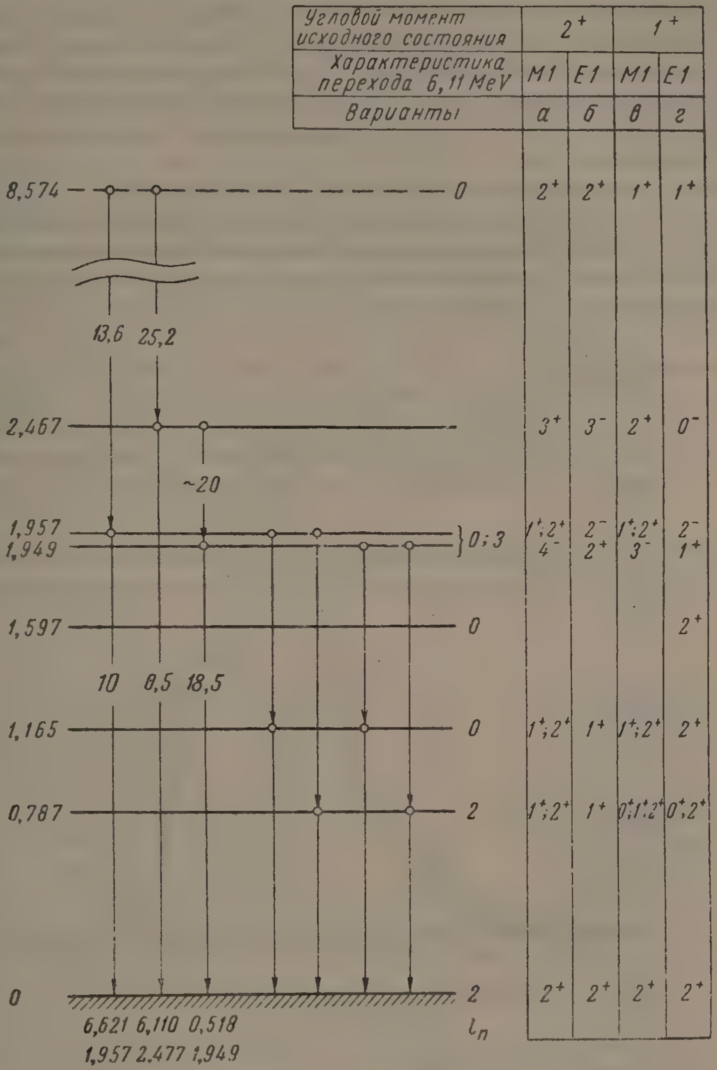

Угловой момент исходного состояния
2⁺
1⁺
Характеристика перехода 6,11 MeV
M1
E1
M1
E1
Варианты
а
б
в
г
8,574
0
2⁺ 2⁺ 1⁺ 1⁺
13,6
25,2
2,467
3⁺ 3⁻ 2⁺ 0⁻
~20
1,957
1,949
0; 3
1⁺;2⁺ 4⁻
2⁻ 2⁺
1⁺;2⁺ 3⁻
2⁻ 1⁺
1,597
0
2⁺
10
8,5
18,5
1,165
0
1⁺;2⁺ 1⁺ 1⁺;2⁺ 2⁺
0,787
2
1⁺;2⁺ 1⁺ 0⁺;1⁺;2⁺ 0⁺;2⁺
0
2
2⁺ 2⁺ 2⁺ 2⁺
6,621 6,110 0,518
1,957 2,477 1,949
l_n

Рис. 4. Часть схемы γ-переходов ядра Cl^{36}

Угловые распределения протонов в реакции (d,p) изучались методом фотопластинок Тепловым [5]. Найденные в этой работе значения орбиальных моментов указаны с правой стороны рис. 3. Отметим, что полуенные Тепловым угловые распределения для состояний с большой энерией относятся к группам уровней.

Для исходного состояния Cl^{35} мы предполагаем значение $l = 2$, поскольку захват нейтронов в тепловой области в основном определяется уровнем с отрицательной энергией —140 eV и квантовой характеристикой 2^+ [6]. Однако примесь состояния 1^+ полностью не исключается.

Составление схемы γ-переходов, приведенной на рис. 3, производилось ледующим образом. Вначале были размещены те γ-линии, для которых нергия в пределах ошибок совпадает с разностью энергий состояний, айденных в работе [4]. Некоторые переходы могли быть размещены в нескольких местах. В этих случаях пунктиром показывались те переходы, которые при привлечении данных об интенсивностях оказывались мен надежными.

После указанного размещения у нас осталось некоторое число γ-лини соответствующих, по-видимому, каскадам, идущим через уровни, лежащ выше 4,04 MeV. Часть этих линий может составлять двухступенчатые к скады. Предполагая существование таких каскадов, мы ввели в схем уровни с энергиями 4,138, 4,589, 4,757, 5,016, 5,516 и 6,344 MeV.

Результаты по измерениям совпадений γ-лучей в реакции Cl^{35}(n,γ Cl^{36}, полученные в работах [7—10], находятся в основном в согласи с нашей схемой.

Отметим две интересные особенности в схеме γ-переходов Cl^{36}: существ вание двух близко расположенных уровней 1,957 и 1,949 MeV и наличи весьма интенсивного перехода с малой энергией между состояниями 2,4 и 1,949 MeV. На рис. 4 изображена часть схемы γ-переходов, включаю щая интересующие нас уровни.

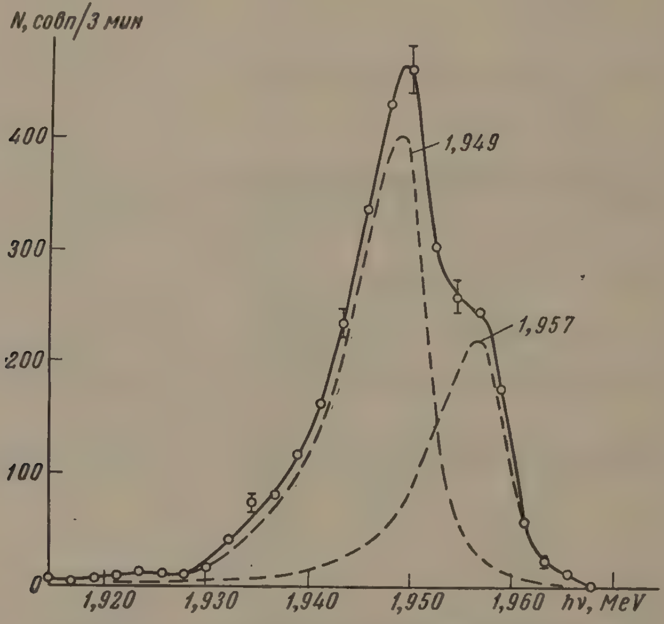


Рис. 5. Разложение на составляющие дублета при $h\nu = 1,95$ MeV

Теплов, измеряя угловое распределение протонов для уровня 1,95 Me нашел, что оно соответствует смеси орбитальных моментов 0 и 3, что можн объяснить только существованием двух уровней. В работе [4] проявилс только один уровень с энергией 1,952 MeV. Сегел [10] при исследовани совпадений нашел, что относительная интенсивность переходов, идущи с уровня 1,95 MeV, меняется в зависимости от способа его заселения прямым переходом с энергией 6,621 MeV из исходного состояния ил каскадом 6,110—0,518 MeV. Это обстоятельство дало автору основани предположить существование двух уровней при этой энергии.

В измеренном нами спектре существование двух уровней при энерги 1,95 MeV четко проявилось в раздвоении пика с этой энергией. На рис. отдельно показан этот пик и его разложение на две γ-линии, раздвинуты на расстояние 8 ± 1 keV.

Основываясь только на значении энергии γ-линии 6,621 MeV, мы н можем определить, на который из рассматриваемых уровней дублет происходит переход из исходного состояния. Однако из того факта, чт разность энергий γ-линий 6,621 и 6,110 MeV, равная 0,511 ± 0,002 MeV меньше энергии линии 0,518 ± 0,002 MeV, следует, что переход с энергией 6,621 MeV идет на уровень 1,957 MeV, а каскад 6,110 — 0,518 MeV — на уровень 1,949 MeV. Анализ интенсивностей каскадов подтверждает это предположение (см. рис. 4). Из этого анализа следует также, что состояния 1,949 и 1,957 MeV должны частично высвечиваться каскадом 1,16 — 0,79 или 0,79—1,16 MeV, что находится в хорошем согласии с данными Сегела [10], полученными из анализа интенсивностей в спектрах совпадений. Мы не можем сделать определенных заключений о последовательности испускания γ-линий в этих каскадах, поскольку сумма энергий γ-линий 0,79 и 1,16 MeV в пределах ошибок совпадает с энергией уровней 1,949 и 1,957 MeV.

Большая интенсивность перехода между уровнями 2,467 и 1,949 MeV дает нам основание считать его электрическим дипольным. Существование такого перехода накладывает определенные ограничения на выбор квантовых характеристик уровней, указанных на рис. 4, если фиксировать угловой момент исходного состояния (2^+ или 1^+) и характер перехода из него на уровень 2,467 MeV. Этот переход ($h\nu = 6{,}11$ MeV) является самым интенсивным из всех переходов, идущих из исходного состояния, и, следовательно, он принадлежит к типу $E1$ или $M1$. Мы провели отбор квантовых характеристик уровней с учетом орбитальных моментов, найденных Тепловым, для четырех возможных вариантов. Результаты приведены в табличке на рис. 4.

Энергии и интенсивности γ-лучей, возникающих в реакции Cl^{35} (n, γ) Cl^{36}

№ п/п	$h\nu$, MeV	I_γ, %	№ п/п	$h\nu$, MeV	I_γ, %
1*	8,573±0,004**	3,1	33*	3,822±0,004	1,8
2*	7,786±0,005	8,2	34*	3,742±0,006	0,4
3*	7,410±0,005	12,7	35*	3,596±0,005	0,5
4*	6,974±0,005	2,7	36*	3,566±0,004	1,2
5*	6,621±0,005	13,6	37	3,510±0,004	0,8
6	6,423±0,008	0,3	38	3,435±0,004	1,0
7*	6,344±0,008	0,3	39	3,383±0,004	0,5
8	6,266±0,006	0,6	40*	3,338±0,005	0,8
9*	6,110±0,005	25,2	41*	3,121±0,004	0,9
10	5,959±0,006	0,3	42*	3,067±0,004	3,6
11*	5,902±0,005	1,3	43*	3,024±0,004	0,8
12*	5,715±0,004	6,1	44*	3,002±0,005	1,4
13*	5,585±0,005	0,8	45*	2,980±0,004	1,4
14*	5,516±0,004	1,5	45′*	2,896±0,005	0,6
15*	5,246±0,005	0,6	46*	2,868±0,003	5,9
16*	5,016±0,004	0,6	47*	2,852±0,004	0,8
17*	4,981±0,004	4,2	48*	2,810±0,004	0,7
18*	4,757±0,005	0,3	49*	2,681±0,003	1,5
19*	4,732±0,004	1,0	50*	2,628±0,004	0,5
20*	4,613±0,004	0,7	51*	2,535±0,007	0,7
21*	4,589±0,005	0,3	52*	2,498±0,003	0,5
22	4,547±0,008	0,4	53*	2,477±0,003	0,5
23*	4,522±0,005	0,6	54*	2,422±0,004	0,5
24*	4,444±0,004	1,1	55*	2,235±0,003	0,8
25	4,417±0,006	0,5	56*	2,033±0,007	1,2
26	4,298±0,004	0,5	57*	1,957±0,003	10,0
27	4,203±0,005	0,2	58*	1,949±0,003	18,5
28*	4,138±0,008	0,2	59*	1,636±0,003	1,1
29	4,080±0,004	0,7	60*	1,597±0,003	3,2
30*	4,053±0,004	0,7	61*	1,329±0,002	1,3
31*	3,980±0,004	1,2	62*	1,165±0,002	27,5
32*	3,957±0,007	0,3	63*	0,792±0,002	18,0
			64*	0,518±0,002	~20

---

* Линия имеется в схеме γ-переходов.

** Значение энергии взято из работы [3] и использовалось в качестве реперной точки.

Для того чтобы дать представление о том, как выбирались характеристики уровней, покажем это на примере варианта «г». Поскольку переход 6,11 MeV — типа $E1$, характеристика уровня 2,467 MeV может быть 0^-, 1^-, 2^-. Отсутствие интенсивного перехода с этого уровня в основное состояние дает нам возможность остановиться на 0^-. Наличие $E1$ перехода между уровнями 2,467 и 1,949 MeV требует, чтобы для уровня 1,949 MeV l_n равнялось 0, а не 3, и, следовательно, из двух возможных характеристик 1^+ и 2^+ мы должны выбрать 1^+. Тогда для уровня 1,957 MeV $l_n = 3$ $(j_n = 7/2)$, а $J^\pi = 2^-$, 3^-, 4^-, 5^-, и наличие интенсивного перехода 6,621 MeV определяет его характеристику как 2^-. Уровням 1,60 и 1,16 MeV, имеющим $l_n = 0$, мы должны приписать характеристику 2^+, поскольку не наблюдается интенсивных переходов на них с уровня 2,467 MeV. Отсутствие перехода между уровнями 2,467 и 0,787 MeV и наличие перехода на этот уровень из исходного состояния ограничивает его характеристики значениями 0^+, 2^+. Аналогичный анализ был выполнен и для других вариантов.

Следует отметить, что в каждом из рассмотренных вариантов имеются свои затруднения. В вариантах «а» и «в» $M1$-переход с $h\nu = 2{,}467$ MeV очень сильно запрещен относительно $E1$-перехода с $h\nu = 0{,}518$ MeV.

В варианте «б» остается непонятным сильный запрет $E1$-перехода с $h\nu = 2{,}467$ MeV относительно $E1$-перехода с $h\nu = 0{,}518$ MeV.

В варианте «г» хорошо объясняется запрет перехода с $h\nu = 2{,}467$ MeV относительно перехода с $h\nu = 0{,}518$ MeV. Однако этот вариант так же, как и вариант «б», содержит предположение о характеристике 1^+ для исходного состояния, что расходится с данными работы [6], если допустить, что захват в тепловой области для Cl^{36} в основном определяется резонансом с отрицательной энергией.

Трампи [11] изучал угловую корреляцию для двухступенчатого каскада 7,42 — 1,16 MeV и нашел, что коэффициент при $\cos^2\theta$ в выражении для угловой корреляции равен $a_1 = 0{,}092 \pm 0{,}025$. Исходя из этого значения, он пришел к выводу, что указанный каскад имеет характеристики 1^+ $(M1)$ 2^+ $(86\%\ M1 + 14\%\ E2)$ 2^+, что хорошо согласуется с характеристиками варианта «г». Однако нетрудно показать, что полученное значение a_1 также хорошо согласуется с характеристиками $2^+(M1)1^+(M1)2^+$.

Таким образом имеющиеся в настоящее время данные не позволяют сделать заключение о достоверности того или иного из рассмотренных вариантов.

Цитированная литература

1. Грошев Л. В., Демидов А. М., Луценко В. Н., Пелехов В. И., Атлас спектров γ-лучей радиационного захвата тепловых нейтронов.— Атомиздат, Москва, 1958.
2. Грошев Л. В., Демидов А. М., Луценко В. Н., Малов А. Ф., см. настоящий номер, стр. 791.
3. Giese C. T., Benson J. L., Phys. Rev., **110**, 712 (1958).
4. Paris C. H., Buechner W. W., Endt P. M., Phys. Rev., **100**, 1317 (1955).
5. Теплов И. Б., Ж. экспер. и теор. физ., **31**, 25 (1956).
6. Brugger R. M., Evans J. E., Joki E. G., Shankland R. S., Phys. Rev., **104**, 1054 (1956).
7. Recksiedler A. L., Hamermesh B., Phys. Rev., **96**, 109 (1954).
8. Бурмистров В. Р., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 902 (1959); Атомная энергия, **7**, 260 (1959).
9. Draper J. E., Fleischer A. A., Bull. Amer. Phys. Soc., II, 4, 476 (1959).
10. Segel R. E., Phys. Rev., **113**, 844 (1959).
11. Trumpy G., On the Determination of Nuclear Spin by the Study of Neutron Capture Gamma Rays.— Blindern, Oslo, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. П. ГРИГОРЬЕВ, С. Л. САХАРОВ и В. О. СЕРГЕЕВ

γ-СПЕКТРЫ ИЗОТОПОВ ЛАНТАНОВОЙ ФРАКЦИИ

На автоматическом сцинтилляционном γ-спектрометре [1] изучалась лантановая фракция изотопов редких земель, полученных в результате облучения танталовой мишени протонами с энергией 660 MeV.

Среди изотопов лантана были обнаружены La^{135} и La^{132}, имеющие периоды полураспада 18 час и 4,2 час соответственно. La^{135} недавно был подробно изучен в работе Митчелла и др. [2]. В этой работе построена схема распада La^{135}. Мы наблюдали наиболее интенсивную линию 470 keV и компоненту рентгеновского излучения, интенсивность которой уменьшалась с периодом полураспада 18 час. Знание схемы распада позволило нам определить относительный выход La^{135} в ядерной реакции.

Значения разности масс $La^{132} — Ba^{132}$ и $La^{133}—Ba^{133}$ в MeV по данным разных авторов

Разности масс	Вычислено по формулам		Экспериментальные данные	
	Леви—Ридделя [6]	Камерона [7]	из β^+-спектра	из γ-спектра
$La^{132} — Ba^{132}$	4,66	5,20	$\geqslant 4,8$	$>3,3$
$La^{133} — Ba^{133}$	1,88	2,77	$\geqslant 2,2$	

γ-Спектр 4-часового лантана чрезвычайно сложен. Разрешающая способность γ-спектрометра была недостаточной, чтобы указать энергии и относительные интенсивности γ-линий с большой точностью. Наиболее интенсивные линии можно определить лишь по небольшим возвышениям на γ-спектре. Они имеют следующие энергии: 1,0; 1,5; 2,3; 3,0 и 3,3 MeV. Оказалось, что интенсивности всех линий с энергией больше 1 MeV убывают с одинаковым периодом. Наблюдения за спаданием интенсивности линий в течение 10 периодов полураспада дают среднюю величину $T = 4{,}2 \pm 0{,}1$ час.

На рисунке приведены кривые распада, построенные для различных участков γ-спектра.

Период полураспада, близкий к наблюдавшимся, имеют следующие два известных изотопа лантана: La^{132} — 4,5 час[3] и La^{133} — 4,0 час[4].

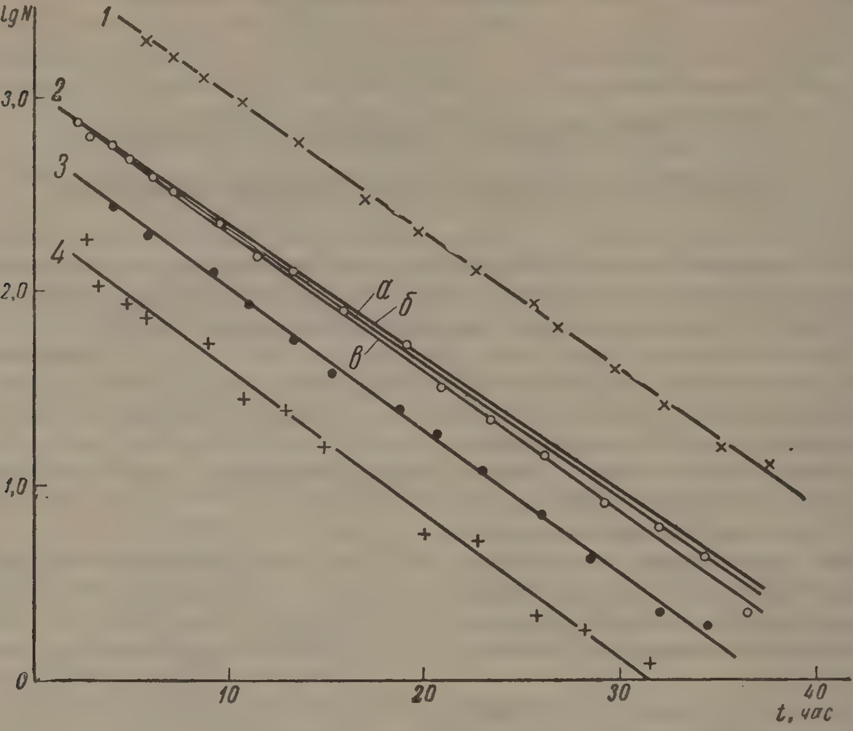
La^{132} распадается путем испускания позитронов с граничной энергией $E_{\text{гр}} = 3{,}8$ MeV [5, 3], в то время как La^{133} претерпевает главным образом электронный захват.

В рентгеновском излучении мы не наблюдали 4-часовой компоненты, а интенсивность большого числа γ-линий уменьшалась с периодом полураспада $\sim$4 час. Отсюда можно сделать вывод, что если La^{133} и присутствует, то его не больше чем 10% по отношению к La^{132}.

Вторым аргументом в пользу этого утверждения является сравнение энергии распада с разностью масс изотопов $La^{132} — Ba^{132}$ и $La^{133} — Ba^{133}$, которые можно вычислить по полуэмпирическим формулам Леви [6] и Камерона [7]. В таблице приведены результаты вычислений и проводится сравнение с экспериментальными данными.

Из таблицы видно, что появление γ-лучей с энергией свыше 2 MeV при распаде La^{133} маловероятно. По-видимому, значительная часть γ-излучения принадлежит La^{132}.

Схема распада La^{132} не известна, поэтому нельзя определить число квантов на распад ни для какой γ-линии. Однако по рентгеновскому и аннигиляционному излучению можно сделать оценку числа распадов La^{132} в определенный момент и сравнить с числом распадов La^{135}. Зная время, прошедшее с момента облучения, можно определить отношение выходов La^{132} и La^{135}. Оно оказалось равным 100 : 80. Заслуживает внимания тот факт, что выход La^{133} заметно меньше. Этот изотоп должен, согласно формуле Рудстама [8], иметь не меньший выход, чем La^{132} или La^{135}.



Кривые распада La^{132}: 1 — $E_\gamma = 1{,}0$ MeV, $T = 4{,}20$ час; 2 — $E_\gamma = 1{,}5$ MeV (а — $T = 4{,}25$ час; б — $T = 4{,}30$ час; в — $T = 4{,}15$ час); 3 — $E_\gamma = 2{,}1$ MeV, $T = 4{,}15$ час; 4 — $E_\gamma = 2{,}3$ MeV, $T = 4{,}10$ час

Научно-исследовательский физический
институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Материалы II Совещания по нейтроно-дефицитным изотопам редких земель, т. 3, стр. 121.— Изд. ОИЯИ, Дубна, 1960.
2. Mitchell A. C. G., Creager C. B., Kocher C. W., Phys. Rev., **111**, 343 (1958).
3. Gransden M. M., Bogle W. S., Phys. Rev., **82**, 447 (1951).
4. Naumann R. C., Reynolds F. L., Perlman I., Phys. Rev., **77**, 398 (1950).
5. Ware W. (1958). В работе: Strominger D., Hollander T. M., Seaborg G. T., Rev. Mod. Phys., **30**, 719 (1958).
6. Riddel T., A table of Levy's Empirical Atomic Masses.— Chalk River, 1957.
7. Cameron A. G. W., A Revised Semi-Empirical Atomic Mass Formula.— Chalk River, 1957.
8. Rudstam S., Phil. Mag., **44**, 1132 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. П. ГРИГОРЬЕВ, О. В. ЛАРИОНОВ, М. К. НИКИТИН, С. Л. САХАРОВ
и В. О. СЕРГЕЕВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРИОДОВ ПОЛУРАСПАДА Dy^{159}, Ho^{160*}, Tu^{166}, Lu^{173}

Радиоактивные изотопы Dy^{159}, Ho^{160*}, Tu^{166}, Lu^{173} были получены утем облучения танталовой мишени протонами с энергией 660 MeV на инхроциклотроне Объединенного института ядерных исследований и поледующего химического и хроматографического разделения отдельных лементов.

Методика

Для определения периодов полураспада использовалась стандартная становка типа Б-2 и торцовые счетчики МСТ-17 с тонким слюдяным кном. Счетчики тщательно отбирались по величине и наклону плато, еличине рабочего напряжения, стабильности работы в течение длителього времени и при различных нагрузках и по величине собственного она. Счетчики были защищены от постороннего излучения свинцовым краном. Источник помещали непосредственно перед окошком отобранного четчика и при помощи его крышки жестко с ним соединяли, так что еометрия оставалась неизменной в течение всего времени измерения. Источник был со всех сторон закрыт алюминиевой фольгой, чем было редотвращено осыпание с него радиоактивного вещества. Такое осыпание может привести к уменьшению наблюдаемого периода полураспада.

Нагрузка счетчика в начале измерений не превышала 10^4 имп мин$^{-1}$. Общее число импульсов в счетчике не превышало 10^8 за время измерений; арактеристики счетчика за то же время заметно не изменились.

Так как нам было трудно непосредственно проверить, сохраняется ли в течение измерений эффективность счетчика, то критерием точности аших результатов может служить сравнение полученных значений ериода полураспада с наиболее точными измерениями других авторов и, в некоторой степени, прямолинейность кривых распада в полулогарифмическом масштабе.

Dy^{159}

Контрольным изотопом служил Dy^{159}. В работах других авторов он олучался по реакциям: Dy^{158} (n,γ) Dy^{159} и Tb^{159} (d, 2n) Dy^{159}, и его ериод полураспада был определен довольно точно: $T = 134$ дня [1], $T = 140$ дней [2] и $T = 144{,}4 \pm 0{,}2$ дня [3].

Полученные нами на двух счетчиках кривые распада показаны на рис. 1; среднее значение $T = 139 \pm 10$ дней хорошо совпадает со значением T согласно указанным работам.

Ho^{160*}

В последнее время спектр Ho^{160*} тщательно изучался ([4, 5] и др.). Значения периода полураспада, по данным разных работ, заметно различаются (табл. 1). Представляло интерес уточнить значение периода олураспада. Источники Ho^{160*} приготовлялись путем вторичного выделения этого изотопа из эрбиевой фракции. Так как только Er^{160} является

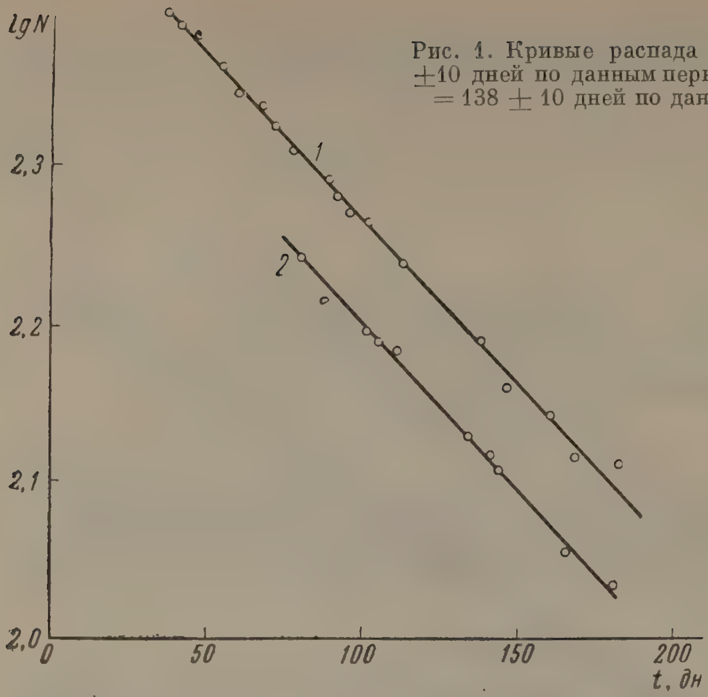


Рис. 1. Кривые распада Dy^{159}: *1* — $T = 141 \pm 10$ дней по данным первого счетчика; *2* — $T = 138 \pm 10$ дней по данным второго счетчика

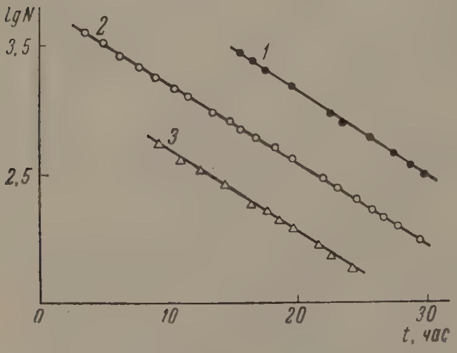


Рис. 2. Кривые распада Ho^{160*}: *1* — $T = 4{,}73 \pm 0{,}10$ час по данным первого счетчика; *2* — $T = 4{,}79 \pm 0{,}10$ час по данным второго счетчика; *3* — $T = 4{,}77 \pm 0{,}10$ час по данным третьего счетчика

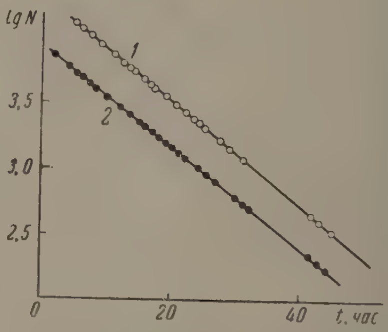


Рис. 3. Кривые распада Tu^{166}: *1* — $T = 7{,}68 \pm 0{,}10$ час по данным первого счетчика; *2* — $T = 7{,}80 \pm 0{,}08$ час по данным второго счетчика

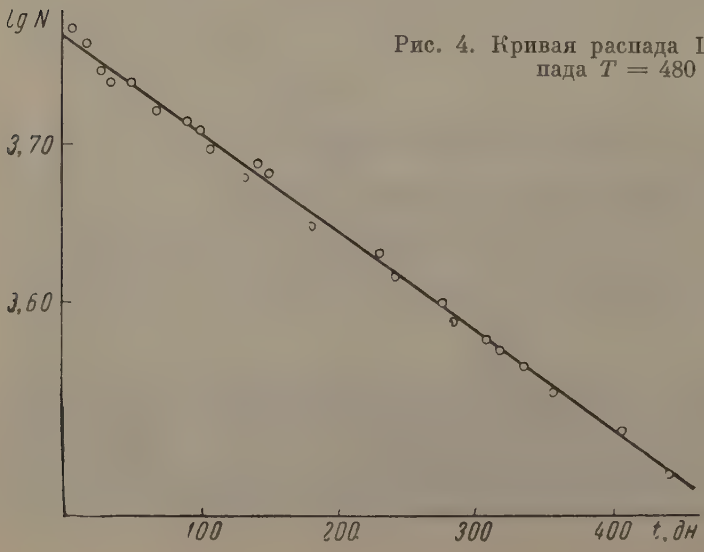


Рис. 4. Кривая распада Lu^{173}. Период полураспада $T = 480 \pm 30$ дней

сравнительно длиннопериодным изотопом в эрбиевой фракции ($T = 30$ час), то он был единственной примесью к Ho^{160*}, которая проявлялась в изучаемом изотопе. Учесть ее было нетрудно, измеряя спадание скорости счета в течение двух недель после начала опыта.

Таблица 1

Период полураспада Ho^{160*} по данным различных работ

Работа	Вилкинсон и Хикс [6]*	[7–10]	Городинский и др. [11]	Джелепов и др. [4]	Наши данные
T, час	4,6±0,1	5,0	5	5,3±0,2	4,76±0,10

---

* Активность с $T = 4,6$ час была ошибочно приписана авторами [6] Ho^{161}.

Измерения были проведены нами с тремя источниками и дали значение периода полураспада $T = 4,76 \pm 0,10$ час. На рис. 2 приведены соответствующие кривые распада.

Tu^{166}

После довольно точного определения Вилкинсоном и Хиксом периода полураспада Tu^{166} в других работах не ставилась специальная задача точного измерения периода.

В табл. 2 приведены известные значения периода полураспада Tu^{166}.

Взятый нами источник был свободен от примесей, так как он получался в результате вторичного разделения Yb и Tu. Примеси изотопов Yb были очень малы, так как после распада Tu^{166} не наблюдалось заметного увеличения фона счетчиков. Кривые распада изображены на рис. 3.

Таблица 2

Период полураспада Tu^{166} по данным различных работ

Работа	Вилкинсон и Хикс [12]	[7,13]	Городинский и др. [14]	Наши измерения
T, час	7,7±0,1	7,7	8	7,74±0,08

Lu^{173}

Измерения периода полураспада Lu^{173} начались через 9 месяцев после облучения тантала и выделения лютециевой фракции, когда все более короткопериодные изотопы уже распались. Перед началом измерений лютеций был снова хроматографически очищен от возможных примесей. Наблюдения за распадом Lu^{173} велись более одного года. Полученный результат ($T = 480 \pm 30$ дней) включен в табл. 3. Кривая распада изображена на рис. 4.

Таблица 3

Период полураспада Lu^{173} по данным различных работ

Работа	Михелич и др. [10]	Вилкинсон и Хикс [15]	Бичард и др. [16]	Городинский и др. [14]	Преображенский и др. [17]	Романов и др. [18]	Наши данные
T, дни	510	500	480	200	150÷200	160	480±30

При помощи сцинтилляционного γ-спектрометра был измерен γ-спектр изучаемого изотопа (рис. 5). Он совпал со спектром Lu^{173}, приведенным в работе Городинского и др. [14].

Из табл. 3 видна значительная разница в периодах полураспада, полученных в работах [10, 15, 16] и найденных при исследовании лютециевой фракции, выделенной из танталовой мишени [14, 17, 18]. Однако наши данные близки к результатам первой группы работ и заметно отличаются от результатов работ, выполненных в Радиевом и Физико-техническом институтах в Ленинграде. Возможно, что в работах [17, 18] получено заниженное значение периода полураспада из-за осыпания радиоактивного вещества с источника при длительных измерениях, так как специальных мер к предотвращению этих потерь авторами не принималось.

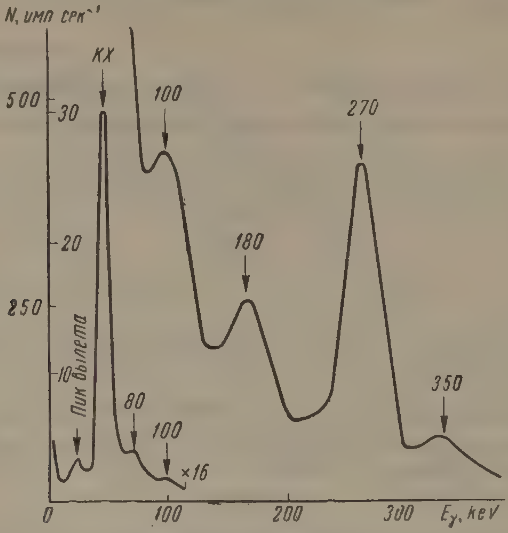


Рис. 5. γ-Спектр Lu^{173}

Научно-исследовательский
физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Butement F. D. S., Proc. Phys. Soc., A, 64, 428 (1951).
2. Ketelle B. H., Phys. Rev., 80, 758 (1950).
3. Ketelle B. H., Brosi A. R., Phys. Rev. Lett., 3, 407 (1959).
4. Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Рогачев И. М., Тишкин Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 962 (1957).
5. Григорьев Е. П., Джелепов Б. С., Золотавин А. В., Крацик Б., Биттерлих Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 868 (1959).
6. Wilkinson G. W., Hicks H. G., Phys. Rev., 79, 815 (1950).
7 Nervik W. E., Seaborg G. T., Phys. Rev., 97, 1092 (1955).
8. Mihelich J. W., Harmatz B., Phys. Rev., 106, 1232 (1954).
9. Handley T. H., Phys. Rev., 94, 945 (1954).
10. Mihelich J. W., Harmatz B., Handley T. H., Phys. Rev., 108, 989 (1957).
11. Городинский Г. М., Мурин А. Н., Покровский В. Н., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1624 (1957).
12. Wilkinson G., Hicks H. G., Phys. Rev., 75, 1370 (1949).
13. Michel M., Templeton D., Phys. Rev., 93, 1422 (1954).
14. Городинский Г. М., Мурин А. Н., Покровский В. Н., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1004 (1957).
15. Wilkinson G., Hicks H. G., Phys. Rev., 81, 340 (1951).
16. Bichard J. W., Mihelich J. W., Harmatz B., Phys. Rev. Lett., 3, 451 (1959).
17. Преображенский Б. К., Бобров Ю. Г., Громов К. Я., Джелепов Б. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 940 (1957).
18. Романов В., Иодко М., Туркевич В., Материалы II Совещания по нейтроно-дефицитным изотопам редких земель, т. 3, стр. 108.—Изд. ОИЯИ, Дубна, 1960.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. П. ГРИГОРЬЕВ, О. В. ЛАРИОНОВ, М. К. НИКИТИН, С. Л. САХАРОВ
и В. О. СЕРГЕЕВ

γ-СПЕКТРЫ ИЗОТОПОВ ТАНТАЛОВОЙ ФРАКЦИИ

На синхроциклотроне ОИЯИ облучалась танталовая мишень протонами с энергией 660 MeV. Затем тантал химически отделялся от продуктов ядерных реакций, главным образом от редких земель и гафния, после чего он дополнительно химически очищался.

Радиоактивные изотопы тантала исследовались на автоматическом сцинтилляционном γ-спектрометре [1].

По периодам полураспада γ-линии в спектрах изотопов тантала можно разделить на две группы.

Интенсивность линии 115 keV вначале уменьшалась довольно быстро ($T \approx 8$ час), а затем — с периодом полураспада 58 ± 10 час. Соответствующие компоненты наблюдались и в рентгеновском излучении. Сравнивая эти результаты с известными литературными данными об изотопах тантала [2, 3], можно отнести эти линии к распаду Ta^{177} ($T = 53$ час). В γ-излучении этого изотопа, согласно [2, 3], линия 113 keV является наиболее интенсивной.

Интенсивность самых сильных γ-линий в танталовой фракции спадала с периодом 8—11 час. Их энергии и оценки относительных интенсивностей приведены в табл. 1, а на рис. 1 изображена область γ-спектра до 400 keV.

Таблица 1

Энергии и относительные интенсивности γ-линий изотопов Ta, распадающихся с периодом 8÷11 час

E, kev	55 (KX)	115±5	210±10	270	350	500	1150	1700
I_γ	100	10	7	2	2	0,3	0,7	0,3

Известно, что близкие периоды полураспада имеют два изотопа тантала: Ta^{176} ($T = 8$ час) [3, 4] и Ta^{175} ($T = 11$ час) [5].

В области до 1500 keV мы не смогли отнести наблюдаемые линии к определенному изотопу из-за сложности спектра и недостаточной разрешающей способности прибора. Сравнивая наши данные с результатами работ [3, 5], можно сказать, что в танталовой фракции присутствуют оба изотопа.

Особенно тщательно, с несколькими источниками, исследовалась жесткая область γ-спектра до 3,5 MeV.

Таблица 2

Энергии и относительные интенсивности жестких γ-линий изотопа тантала с 8-часовым периодом полураспада

E_γ, MeV	1,7	2,2—2,3	2,7	2,8
I_γ	3	1	0,3	1

Было установлено, что интенсивность различных участков спектра в области энергии 1,5 MeV и выше спадала с одним и тем же периодом: $T = 8 \pm 1$ час. Эта область γ-спектра изображена на рис. 2. Было проведено разложение γ-спектра на компоненты при помощи спектров радиоактивных препаратов: Th ($E_\gamma = 2{,}614$ MeV), Na^{24} ($E_\gamma = 1{,}37$ и 2,76 MeV) и Zn^{65} ($E_\gamma = 1{,}12$ MeV). Результаты изучения жесткой части спектра приведены в табл. 2.

По периоду полураспада жесткие γ-линии можно отнести к распаду Ta^{176}. До настоящего времени в спектре Ta^{176} наблюдались только γ-линии с энергией 88,3 и 202,1 keV [3]. Однако таблицы Камерона [6] и Леви—Ридделя [7] дают разность масс Ta^{176} и Hf^{176} 3437 и 2722 keV, соответственно. Отсюда, ввиду большой энергии распада Ta^{176}, возможно заселение высоко расположенных уровней Hf^{176}.

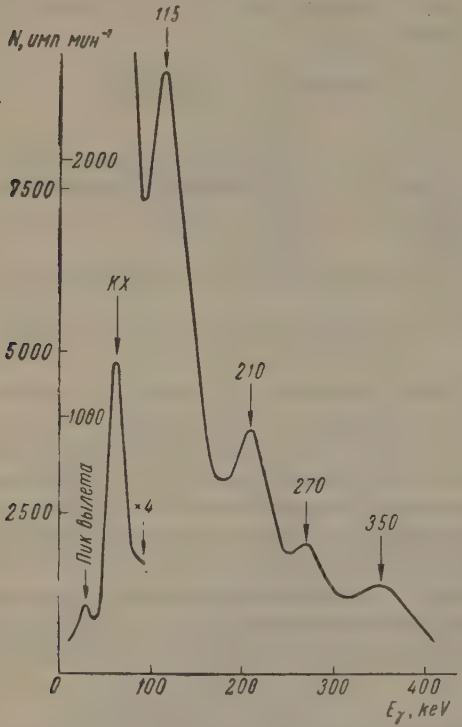


Рис. 1. γ-Спектр танталовой фракции (для E_γ до 400 keV)

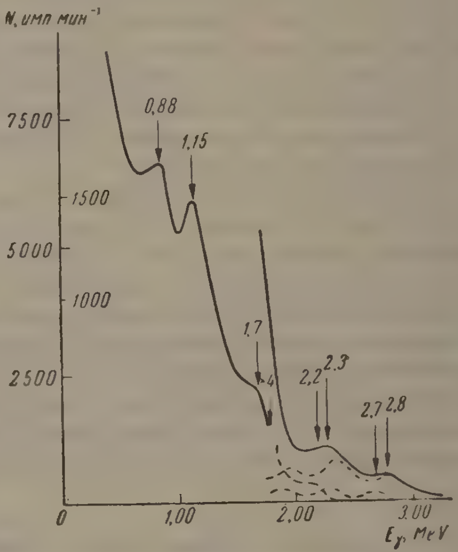


Рис. 2. γ-Спектр танталовой фракции (для E_γ до 3,1 MeV)

Разность масс Ta^{175} и Hf^{175}, по Камерону и Леви, равна 1,8 MeV. Это обстоятельство подтверждает в некоторой степени правильность приписания жестких γ-лучей распаду Ta^{176}.

Из полученных данных о спектре Ta^{176} можно дать оценку разности масс Ta^{176} и Hf^{176}; она больше 3 MeV. Данные о схеме распада можно получить только после исследования спектра конверсионных электронов Ta^{176} на спектрометрах с хорошим разрешением.

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Материалы II Совещания по нейтроно-дефицитным изотопам редких земель, т. 3, стр. 121.— Изд. ОИЯИ, Дубна, 1960.
2. Mann L., Nagle R., West H., Bull. Amer. Phys. Soc., **2**, 231 (1957).
3. Felber F. F. (1956). В работе: Strominger D., Hollander T. M., Seaborg G. T., Rev. Mod. Phys., 30, 754 (1958).
4. Wilkinson G., Phys. Rev., **80**, 495 (1950).
5. Mihelich J. W., Harmatz B., Handley T. H., Phys. Rev., **114**, 1082 (1959).
6. Cameron A. G. W. A Revised Semi-Empirical Atomic Mass Formula.— Chalk River, 1957.
7. Riddel J., A Table of Levy's Empirical Atomic Masses.— Chalk River, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. П. БОЖКО, И. И. ЗАЛЮБОВСКИЙ и А. И. ТУТУБАЛИН

ИЗМЕРЕНИЕ СРЕДНЕГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ЯДРА Lu^{175} В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ С ЭНЕРГИЕЙ 113,8 keV

Используя схему быстро-медленных совпадений (рис. 1), мы измерили время жизни первого возбужденного состояния Lu^{175}, которое возникает при β^--распаде Y^{175}. Поскольку этот уровень низколежащий ($E_\gamma = 114$ keV), а интенсивность β^--перехода на него составляет 5% от общего числа актов распада Yb^{175} [1], возникают жесткие требования к условиям эксперимента, так как приходится выделять мягкие и слабо интенсивные β^-- и γ-излучения на фоне высокоэнергетического и интенсивного. Поэтому соответствующие каналы аппаратуры должны обладать достаточной амплитудной дискриминацией, а схема совпадений — хорошим временным разрешением и большим коэффициентом отбора. К этим трудностям следует еще добавить короткий период полураспада Yb^{175} (4,2 дня). По-видимому, в силу этих затруднений непосредственно время жизни состояния с энергией 114 keV Lu^{175} до настоящего времени не измерялось. Хотя в работе [2] делалась такая попытка, но в результате был оценен только верхний предел, который, по данным авторов, меньше $2 \cdot 10^{-9}$ сек.

В настоящей работе в качестве детекторов β^-- и γ-излучений использовались стильбеновые кристаллы *2* с фотоумножителями типа ФЭУ-33 (*1*). При этом кристалл, регистрировавший γ-излучение, был не чувствителен к β^--частицам, так как последние поглощались алюминиевым фильтром. Кристалл для β^--частиц имел толщину 1 мм и практически не регистрировал γ-лучи. Таким образом, условия эксперимента соответствовали «несимметричному случаю» [3]. Напряжение на ФЭУ достигало 3,8 kV, что обеспечивало необходимую амплитуду импульсов. Формирование импульсов производилось закороченными отрезками кабеля РК-2, присоединенными к анодам ФЭУ. При помощи дифференциальных дискриминаторов *5* в обоих каналах выбирались одинаковые узкие амплитудные интервалы импульсов.

На рис. 2 приведены полученные нами кривые задержанных β-γ- и γ-β-совпадений (метод самосравнения). Метод самосравнения исключает систематические отклонения, вносимые фотоумножителями и электронными устройствами [4]. Расстояние между центрами тяжести этих кривых и представляет собой удвоенное время жизни уровня — $2\tau_{ж}$. Статистическая ошибка величины $2\tau_{ж}$ определялась согласно выражению

$$\Delta\tau_{ж} = \sqrt{D_{\tau_{ж}}}; \qquad (1)$$

где

$$D_{\tau_{ж}} = \frac{1}{\Pi}\left[\tau_{ж}^2 + \frac{2}{\alpha}(\tau')^2\right]^{*};$$

П — общее число отсчетов для всей кривой; τ' — разрешающее время для данного случая; α—коэффициент, зависящий от вида кривой совпадений.

С учетом статистической ошибки и ошибки, вносимой неточностью калибровки переменной линии задержки, нами получено следующее значение для периода полураспада:

---

* См. работу [3].

$$T = 0{,}692\tau_ж = (3{,}6 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-10}\ \text{сек}.$$

Из данных по кулоновскому возбуждению [5] непосредственно получить время жизни этого уровня невозможно, поскольку возбуждение снимается смешанным переходом, в силу чего необходимо иметь независимые данные о процентном соотношении в смеси, магнитном моменте,

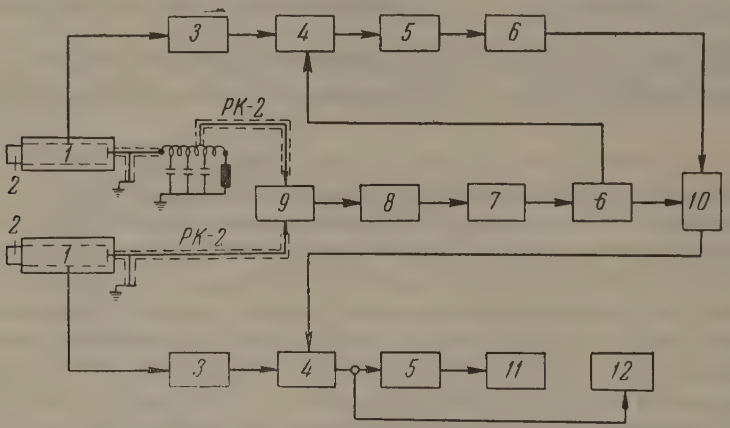


Рис. 1. Блок-схема быстро-медленных совпадений: *1* — ФЭУ-33; *2* — кристалл стильбена; *3* — линейный усилитель; *4* — линейный пропускатель; *5* — дифференциальный дискриминатор; *6* — формирователь; *7* — дискриминатор; *8* — усилитель; *9* — регистратор быстрых совпадений; *10* — регистратор медленных совпадений и формирователь; *11* — счетчик; *12* — многоканальный анализатор

внутреннем и коллективном g-факторах. Если воспользоваться данными о полном коэффициенте конверсии и приведенной вероятности перехода для уровня 114 keV из работ [6], а также величиной по данным Хатча [7] и Берштейна [8], то оценки дают для времени жизни этого состояния значения $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ сек. При этом примесь $E2$-перехода в этих вычислениях бралась равной 20% [6].

Используя полученное нами значение T, мы нашли соотношение в смеси равным 80% $E2 + 20\%$ $M1$. Вычисления производились при помощи выражения

$$\frac{1}{\tau_\gamma (M1 + E2)} = \left(1 + \frac{1}{\delta^2}\right)(1 + \alpha)\, T_\gamma (E2), \tag{2}$$

где $\delta^2 = \frac{T_\gamma (E2)}{T_\gamma (M1)}$; T_γ — вероятность γ-перехода в 1 сек; α — полный коэффициент конверсии.

Такое соотношение примеси $E2$- и $M1$-переходов приводит к значению гиромагнитного отношения g_k, несколько меньшему, чем теоретическое. Теория в случае равномерно заряженного ядра дает $g_k = \frac{Z}{A} \approx 0{,}41$. Отклонение g_k в сторону меньших значений от теоретического за последнее время наблюдалось в целом ряде случаев [9].

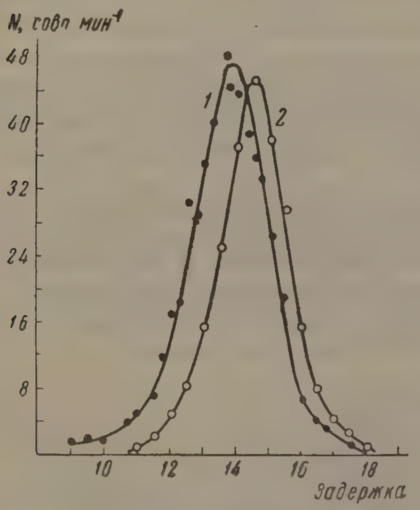


Рис. 2. Кривые задержанных β-γ- (*1*) и γ-β-(*2*) совпадений. Одно деление на оси абсцисс равно $1{,}55 \cdot 10^{-9}$ сек

По-видимому, сейчас уже можно высказать некоторые предположения для объяснения тенденции уменьшения g_k у вращательных уровней, каким и является, в частности, уровень 114 keV Lu^{175}.

Не является новостью, что мы до сих пор не знаем, какой характер движения в ядре приводит к наличию вращательных состояний. Поскольку гиромагнитное отношение является по существу средним удельным зарядом нуклонов, вносящих вклад в энергию вращения, то малые значения g_k свидетельствуют о том, что только часть нуклонов ядра участвует во вращательном движении.

Чтобы установить эту часть, необходимы тщательная систематизация и сравнение гиромагнитных отношений и моментов инерции ядер, полученных независимо из опытов по кулоновскому возбуждению, измерению времени жизни и магнитных моментов возбужденных ядер.

Физико-технический институт
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Схемы распада радиоактивных изотопов.— Изд. АН СССР, М., 1958.
2. de Waard H., Phil. Mag., **46**, 445 (1955).
3. Гольданский В. И., Куценко А. В., Подгорецкий М. И., Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц.— Физматгиз, М., 1959.
4. Зигбан К., Бета- и гамма-спектроскопия.— Физматгиз, М., 1959; Берлович Д. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1438 (1956).
5. Heydenburg N. P., Temmer G. M., Phys. Rev., **104**, 981 (1956).
6. Martin M., Marmier P., de Boer J., Helv. Phys. Acta, **31**, 435 (1958).
7. Hatch E., Boehm F., Marmirand P., Du Mond J. M., Phys. Rev., **104**, 745 (1956).
8. Bernstein E. M., Lewis H. W., Phys. Rev., **105**, 1524 (1957).
9. Goldring G., Scharenberg R. P., Phys. Rev., **110**, 701 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

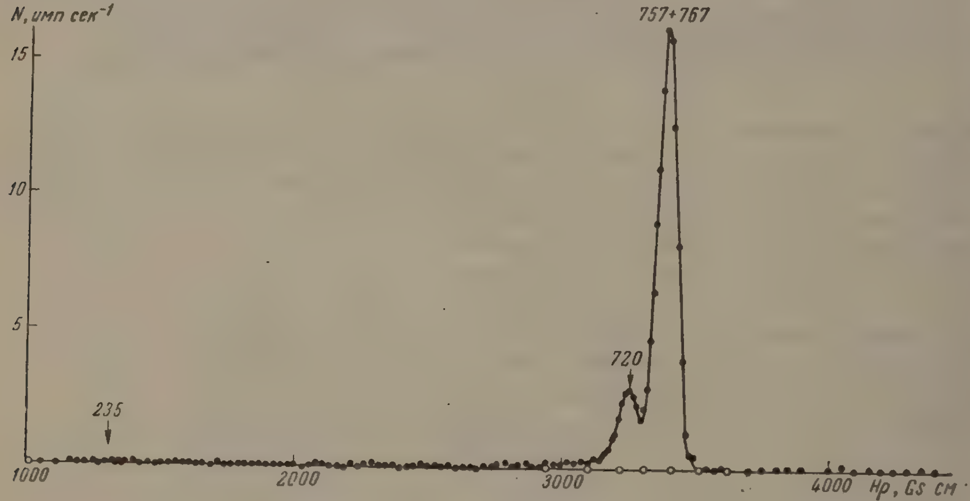
Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. А. ВОИНОВА, Б. С. ДЖЕЛЕПОВ и Н. Н. ЖУКОВСКИЙ

γ-ИЗЛУЧЕНИЕ $Zr^{95} + Nb^{95}$

γ-Излучение $Zr^{95} + Nb^{95}$ исследовано при помощи элотрона в стандартных условиях [1]. В качестве источника служил сульфат циркония $Zr(SO_4)_2$ весом 5 г, полученный из продуктов деления. Измерения были выполнены с источником, в котором Zr^{95} с 65-дневным периодом полураспада и дочерний продукт Nb^{95} с 35-дневным периодом полураспада находились приблизительно в равновесии. В начале измерений активность источника составляла $\sim 0{,}8$ Cu.

Экспериментальная кривая спектра электронов отдачи от γ-лучей $Zr^{95} + Nb^{95}$ представлена на рисунке. В области энергий $100 \div 1200$ keV наблюдаются только две линии, имеющие, в соответствии с градуировкой нашего прибора, энергию 720 ± 5 и 762 ± 2 keV. Полуширина линии 720 keV ($\sim 2\%$) в пределах статистической погрешности равна приборной ширине линии в этой области энергий. Эта линия принадлежит Zr^{95} [2—7]. Линия 762 keV получилась значительно шире (на 0,5 %) приборной линии. По данным других авторов, в области энергий $700 \div 800$ keV в электронных спектрах Zr^{95} и Nb^{95} наблюдаются K- и L-конверсионные линии, соответствующие $h\nu = 757 \pm 2$ keV в Zr^{95} [4—6, 8, 9] и $h\nu = 767 \pm 1$ keV в Nb^{95} [3, 6, 8—13].



Спектр электронов отдачи от γ-лучей $Zr^{95} + Nb^{95}$

Наши данные не позволяют разделить эти две линии и оценить соотношение их интенсивностей.

С учетом поправок на самопоглощение в источнике, спектральную чувствительность прибора и распад Zr^{95} и Nb^{95} в процессе измерений мы получили отношение интенсивностей γ-линий 720 и 762 keV, равное $0{,}14 \pm 0{,}02$. В области энергий $100 \div 720$ keV мы не наблюдали заметного превышения над фоном. Если в этой области энергий имеются линии, то их интенсивность не может быть выше 0,6% от интенсивности линии 762 keV. В области энергий выше 770 keV отсутствуют линии с интенсивностью $<0,5$ % интенсивности линии 762 keV.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Dzelepow B., Zhukovsky N. , Shestopalova S., Uchevatkin I., Nucl. Phys., 8, 250 (1958).
2. Mandeville C., Shapiro E., Mendenhal R., Zucker E., Conclin G., Phys. Rev., 89, 559 (1953).
3. Slätis H., Zappa L., Arkiv Fys., 6, 81 (1953).
4. Mittelman P., Phys. Rev., 91, 484 (1953).
5. Mittelman P., Phys. Rev., 94, 99 (1954).
6. Зарубин П., Изв. АН СССР. Сер. физ., 18, 563 (1954).
7. Rhor R., Birkhoff R., Phys. Rev., 98, 1266 (1955).
8. Cork J., Le Blanc J., Martin D., Nestor W., Brice M., Phys. Rev., 90, 579 (1953).
9. Драбкин Г., Орлов В., Русинов Л., Изв. АН СССР. Сер. физ., 19, 324 (1955).
10. Maerker R., Birkhoff R., Phys. Rev., 89, 1159 (1953).
11. Strucken E., Weber A., Phys. Rev. A, 91, 484 (1953).
12. Strucken E., O'Friel Z., Weber A., Phys. Rev., 93, 1053 (1954).
13. Johnson K., Arkiv Fys., 10, 247 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. А. ВОИНОВА, Б. С. ДЖЕЛЕПОВ, Н. Н. ЖУКОВСКИЙ
и Ю. В. ХОЛЬНОВ

γ-ИЗЛУЧЕНИЕ Tb^{160}

γ-Излучение Tb^{160} исследовалось при помощи γ-спектрометров, использующих электроны отдачи,— ритрона и элотрона. Источником служила окись тербия весом 0,146 г и активностью ~800 mCu.

Область спектра 80÷300 keV изучена на ритроне [1] по фотоэлектронам. В качестве конвертора служила висмутовая мишень с поверхностной плотностью 3,7 мг $см^{-2}$.

На рис. 1 отчетливо видны следующие линии фотоэлектронов: L-86 K-196, K-214, K-298 и L-298. Отклонение формы левого спада линии K-298 от стандартной может быть связано с наличием в спектре линий K-253 и K-276.

Область спектра 200÷1700 keV исследована по электронам отдачи в обычных для элотрона и ритрона условиях [1, 2]. Экспериментальные кривые представлены на рис. 2 и 3.

В спектре электронов отдачи, полученном на элотроне (рис. 2) наблюдается 11 пиков, из которых только пики, соответствующие по нашей градуировке $h\nu$ = 298, 392, 1003 и 1311 keV, имеют полуширину, близкую к приборной. Экспериментальные линии $h\nu$ = 765, 880, 965, 1113 1179 и 1274 keV получились соответственно на 0,6, 0,3, 0,4, 0,2, 0,2 и 0,4% шире приборных. Уширение этих линий вызвано наличием близки по энергии γ-лучей.

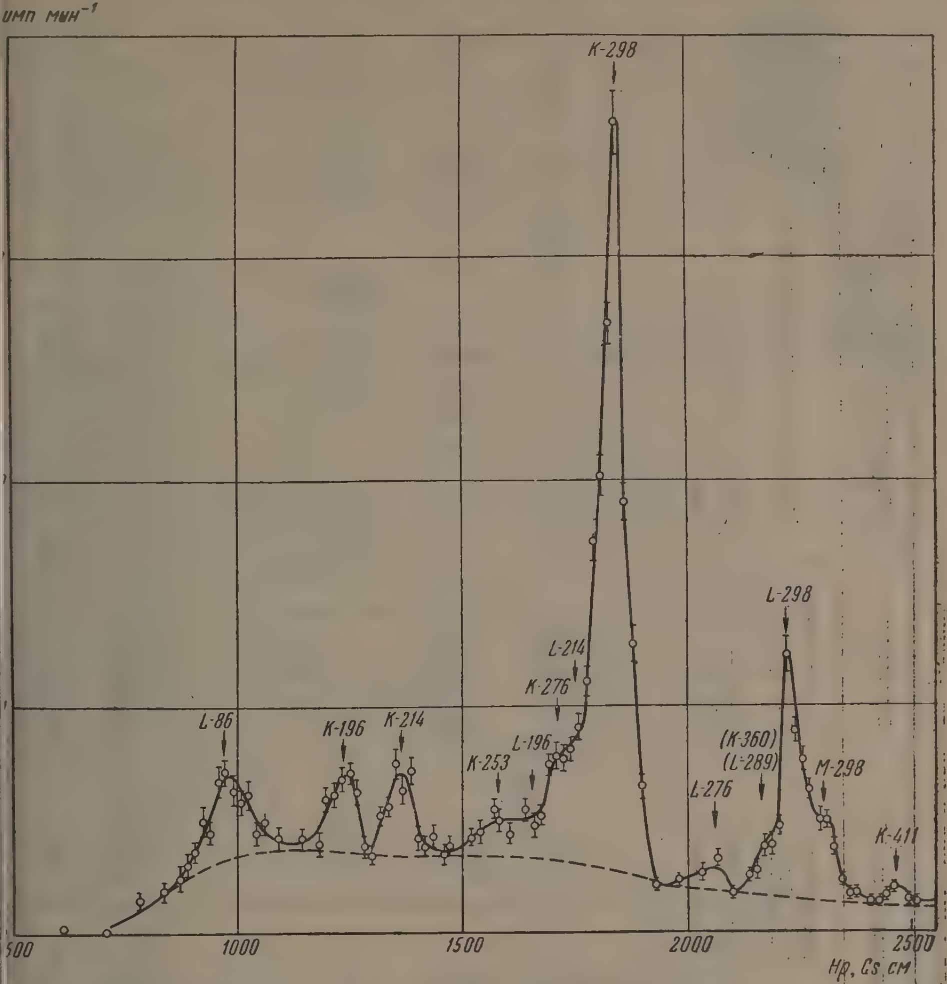
В области энергий 650÷770 keV, согласно данным Бекстрёма и др [3], существуют γ-линии $h\nu$ = 681 и 764 keV. В этой области энергий мы выделили γ-линию $h\nu$ = 684 keV. Участок спектра, соответствующий линии 765 keV, может быть представлен как сумма двух γ-линий $h\nu$ = 74 и 765 keV.

В работе Григорьева и др. [4] есть указание, что в спектре конверсионных электронов Ho^{160} наблюдаются K- и L-конверсионные линии, соответствующие двум переходам $h\nu$ = 873 и 880 keV. Мы вписали приборную линию с энергией 880 keV в экспериментальную кривую, соответствующую $h\nu$ = 880 keV. Избыток электронов отдачи на левом ее спаде п форме и полуширине соответствует линии с энергией 871 keV.

Наблюдавшаяся нами γ-линия с энергией 965 keV состоит из дву известных линий Tb^{160} $h\nu$ = 962,5 и 966,3 keV, причем соотношение и интенсивностей, согласно данным работы Бекстрёма и др. [3], в которо исследовался спектр фотоэлектронов, равно 1 : 2,3.

На правом спаде линии 965 keV расположен малоинтенсивный пи соответствующий энергии γ-лучей 1003 keV. Эти γ-лучи в других работа не наблюдались.

Линия 1113 keV расположена на левом спаде интенсивной линии 1179 keV С учетом этого спада линия, соответствующая по нашей градуировк энергии 1113 keV, примерно на 0,2% шире приборной линии. Можно пре положить, что она состоит из двух близких по энергии линий. Мы вп сали в экспериментальную кривую две линии в предположении, что эне гия одной из них равна 1115,0 ± 1,7 keV [3], тогда энергия второй лин получилась равной 1110 ± 5 keV. Наилучшее согласие с экспериментал



с. 1. Спектр фотоэлектронов от γ-лучей Tb^{160}. полученный при помощи ритрона

ми данными получается в том случае, если принять, что интенсивности их линий примерно одинаковы.

На правом спаде линии 1179 keV отчетливо обрисовывается линия $h\nu$ = 1200 keV. Уширение линии $h\nu$ = 1274 keV (на 0,4%) связано, по-видимому, с наличием γ-лучей $h\nu$ = 1260 keV. Такие γ-кванты в излучении ^{160} ранее не наблюдались.

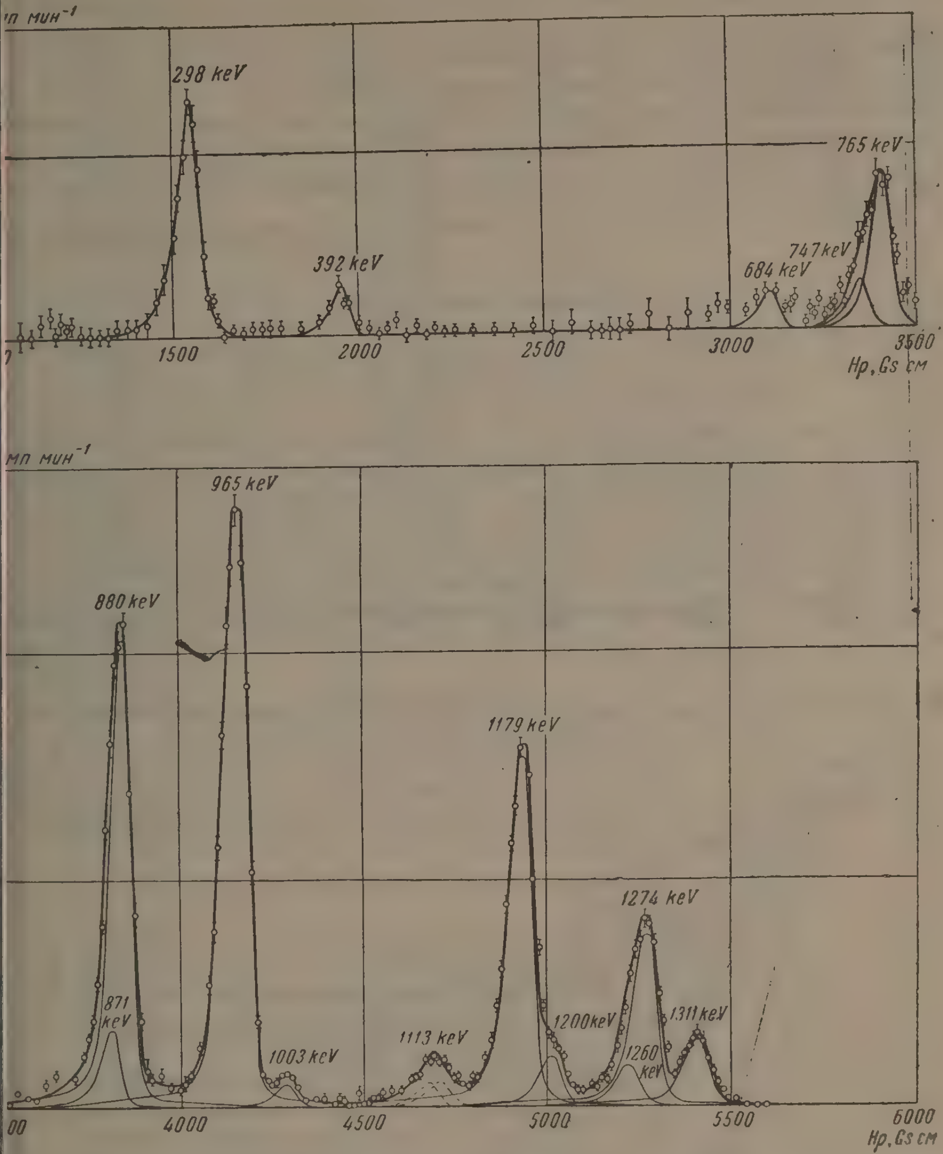
На рис. 3 изображен спектр электронов отдачи, полученный в более этосильных условиях — на ритроне. Наблюдено шесть пиков, соответ- зующих линиям $h\nu$ = 298, 392, 880, 970, 1180 и 1274 keV.

В районе $H\varsigma = 5900 \div 6000$ имеется некоторое превышение экспери- нтальных точек над фоном. В этом районе согласно работе Кешишиана др. [5] наблюдаются γ-лучи с энергией 1447 keV. Мы можем оценить лько верхний предел для интенсивности этих γ-лучей. Он равен 0,2% тенсивности γ-линии 965 keV. Специальные поиски на ритроне более стких γ-лучей привели к следующему результату: если в интервале 50÷1900 keV и имеются γ-лучи, то их интенсивность не превышает 0,05% интенсивности γ-линии 965 keV.

На основании анализа экспериментальных кривых рис. 1—3 мы выдели- семнадцать γ-линий и определили их относительные интенсивности. литературе имеются указания на существование в спектре Tb^{160}, мимо этих линий, других очень слабых линий. Для некоторых из них могли оценить только верхнюю границу интенсивности.

Энергии и относительные интенсивности γ-линий Tb^{160}

№ п/п	Наши данные				Григорьев и др. [4]		Бекстрём и др. [3]		Яффе [6]	Зайри [7]	Натан [8]	Кларк, Кноулес[9]	Офер [10]	Кларк [11]	
	hν, keV	Элотрон, электроны отдачи	Ритрон, электроны отдачи	Ритрон, фотоэлектроны	Спектрометр $\pi\sqrt{2}$, фотоэлектроны		Спектрометр $\pi\sqrt{2}$, фотоэлектроны		Сцинтилляционные спектрометры					Сцинтилляционный спектрометр, кристалл-дифракционный спектрометр, фотоэлектроны	
		I_γ			hν, keV	I_γ	hν, keV	I_γ	I_γ					hν, keV	I_γ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	86	—	—	31±5	—	—	86,8±0,3	—	35	38	28	38	—	86,7	38,3
2	—	—	—	—	—	—	94,3±0,6*	0,3	—	—	—	—	—	—	—
3	196	}<20	—	7±2	196,1±1,0	10±2	197,0±0,4	—	15	12	23	11,5	(11) }22	197	12,6
4	214		—	7±2	215±1	9	215,6±0,4	—	—	10	—	9	(11)	216	9,8
5	(253)	<2	—	2±2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	(276)	—	—	7±3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	298±2	77±8	86±6	86±6	297,8±1,0	62±12	298,6±0,4	—	41	74	85	77	44	299	75,4
8	392±5	9±2	3±1	—	—	—	394,5±1,0	—	—	—	8,5	—	2	393	~2,8
9	684±4	2,1±0,8	—	—	—	—	681±2*	1,5	—	—	—	—	2	—	—
10	747±10	2,5±1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	765±3	8±1	—	—	—	—	64±2*	—	—	—	—	—	—	765	⩽6
12	871±5	(13) }94±5	}87±6	—	—	—	—	—	}100	}84	}94	}85	}105	}880	}85,5
13	880±2	(81)		—	878±1	77±12	879,3±0,2	94							
14	}965±3	100{(33)	}100	—	963	}100	962,5±0,4	28	}100	}100	}100	}100	}100 { 5	962	30,7 }100
15		(67)		—	967		966,3±0,3	66					95	966	69,8
16	—	—	—	—	~985	<4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	1003±5	2,8±0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	~1070	<5	—	—	~1070	<6	—	—	—	—	—	—	5	—	—
19	1113±5{1110±5	~2,7 }5,7±1,5	}6±2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	1115±2	~3		—	1112±2	5	1115,0±1,7	4,9	—	—	—	—	—	—	—
21	1179±2	43±3 }49±3	49±2	—	1178±2	44±9	1177,6±0,3	43	}74	}43	}45	}42	}50	1179	43,6
22	1200±10	6±3	~3	—	1201±2	6±1	1199,9±0,8	7,5						1205	7,3
23	1260±10	5 }24±2	}25±2	—	—	—	—	—	}32,5	}23	}23	}23	}23	}1273	}23,7
24	1274±3	19		—	1273±2	24±5	1272,3±0,4	—							
25	1311±2	7,3±1,1	6±2	—	1314	7	1312,4±0,8	6	—	—	—	—	—	1315	9,5
26	1447		<0,2												



. 2. Спектр электронов отдачи от γ-лучей Tb^{160}, полученный при помощи элотрона

В таблице даны энергии и относительные интенсивности полученных
ми линий. Для сравнения в графах 6—16 приведены эксперименталь-
е данные других авторов. До настоящего времени достоверные данные
относительных интенсивностях γ-линий, сопровождающих распад Tb^{160}
всем интервале энергий, отсутствовали: данные, полученные при помощи
интилляционных спектрометров [6—11], не точны из-за низкой раз-
шающей способности этих приборов. Относительные интенсивности
иний, полученные по фотоэлектронам Григорьевым и др. [4], имеют
льшую погрешность, которая в лучшем случае составляет 16—20%.

Все наблюденные нами γ-линии укладываются в схему уровней воз-
ждения Dy^{160} (рис. 4), полученную на основании исследования Tb^{160}
Ho^{160}. Экспериментальные данные о наличии в γ-спектре Tb^{160} γ-линии
1 keV дают основание предполагать, что переход между уровнями
56 и 284 keV Dy^{160} наблюдается не только при распаде Ho^{160} [4], но
при распаде Tb^{160}.

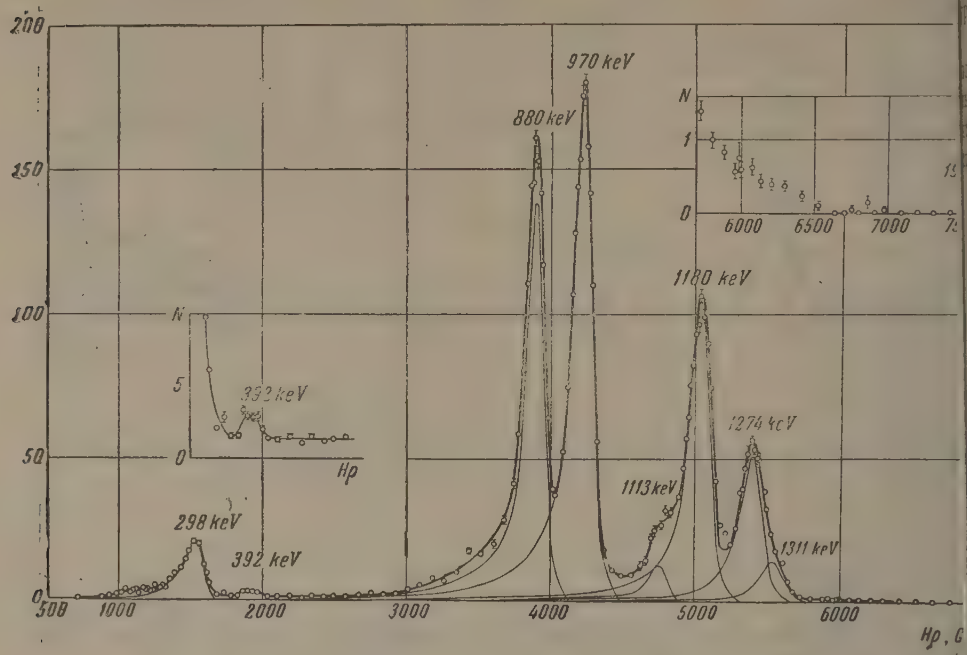


Рис. 3. Спектр электронов отдачи от γ-лучей Tb^{160}, полученный при помощи ритр

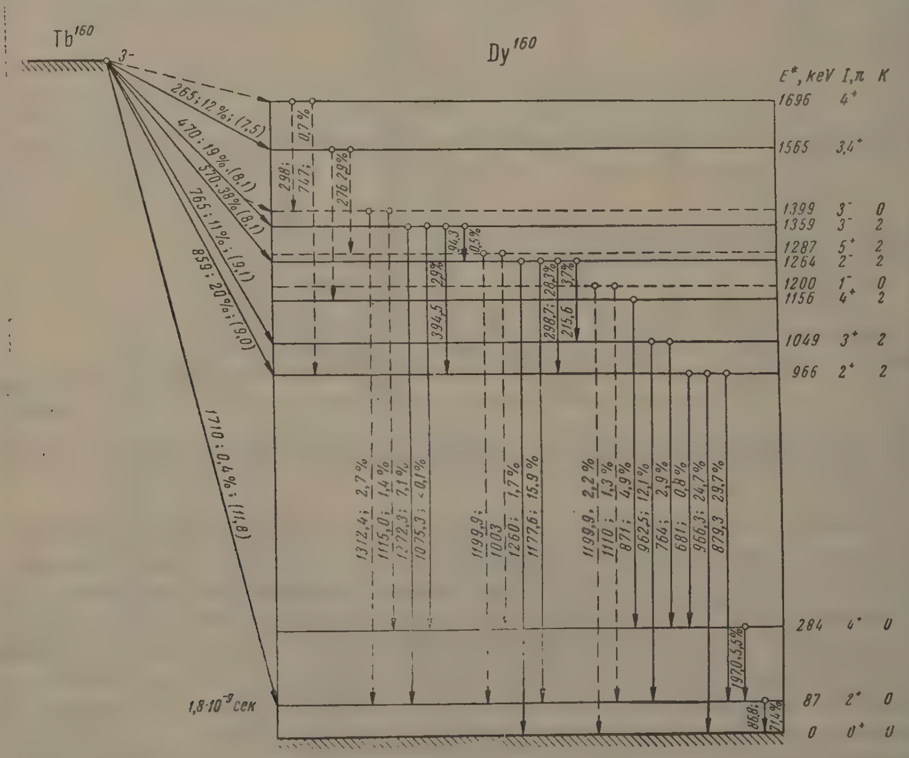

Tb^{160}
3-
Dy^{160}
E^*, keV
I, π
K
1696
4+
1565
3,4+
1399
3−
0
1359
3−
2
1287
5+
2
1264
2−
2
1200
1−
0
1156
4+
2
1049
3+
2
966
2+
2
284
4+
0
87
2+
0
0
0+
0
265; 12%; (7,5)
470; 19%; (8,1)
570; 38%; (8,1)
765; 11%; (9,1)
859; 20%; (9,0)
1710; 0,4%; (11,8)
298; 747; 0,7%
276 29%
394,5 29%
94,3 0,5%
298,7; 28,3%
215,6 3,7%
1312,4; 2,7%
1115,0; 1,4%
1272,3; 7,1%
1075,3; <0,1%
1199,9; 1003
1260; 1,7%
1177,6; 15,9%
1199,9; 2,2%
1110; 1,3%
871; 4,9%
962,5; 12,1%
764; 2,9%
681; 0,8%
966,3; 24,7%
879,3 29,7%
197,0; 5,5%
86,8; 71,4%
$1,8\cdot10^{-9}$ сек

Рис. 4. Схема распада Tb^{160}

Наблюденная нами γ-линия 1003 keV может быть расположена между ровнями 1287 и 284 keV (рис. 4).

Следует отметить вполне удовлетворительный баланс интенсивностей о всем уровням возбуждения: среднее расхождение в балансе не превышает 5%; наибольшие расхождения наблюдаются для верхних уровней, то связано, по-видимому, с отсутствием достоверных данных об интенивностях соответствующих β-переходов.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Джелепов Б., Приходцева В., Феоктистов А., Хольнов Ю., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1361 (1956).
2. Джелепов Б., Жуковский Н., Шестопалова С., Учеваткин И., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 841 (1958).
3. Bäckström G., Lindskog J., Bergman O., Bashandy E., Bäcklin A., Arkiv Fys., **15**, 121 (1959).
4. Григорьев Е., Джелепов Б., Золотавин А., Крафт О., Крацик Б., Пекер Л., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 101 (1958); Биттерлих Г., Григорьев Е., Джелепов Б., Золотавин А., Крацик Б., Программа и тезисы докладов IX Ежегодного совещания по ядерной спектроскопии.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1959; Григорьев Е. П., Джелепов Б. С., Золотавин А. В., Крацик Б., Биттерлих Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 868 (1959).
5. Keshishian V., Kruse H., Klotz R., Fowler C., Phys. Rev., **96**, 1050 (1954).
6. Jaffe H., NSA, **9**, *24B*, 95 (1955).
7. Thiry H., Bull. Roy. Soc. Liege, **26**, 29 (1957).
8. Nathan O., Nucl. Phys., **4**, 125 (1957).
9. Clark M., Knowles J., BAPS, **11**, *2*, 231 (1957).
10. Ofer, Nucl. Phys., **5**, 331 (1958).
11. Clark M. A., Canad. J. Phys., **38**, 262 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

О. Ф. НЕМЕЦ, Л. С. САЛТЫКОВ, М. В. СОКОЛОВ
и Ю. В. ЦЕХМИСТРЕНКО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПИНОВ И ЧЕТНОСТЕЙ УРОВНЕЙ ИЗ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ И РЕАКЦИЙ «ПОДХВАТА» НА Be^9

Выбор модели для ядра Be^9 в значительной степени определяется спином и четностью первого возбужденного уровня. Для случая сильной спин-орбитальной связи согласно модели Клинкенберга [1] первый возбужденный уровень Be^9 должен быть $5/2^+$; для случая промежуточной связи [2 и для α-частичной модели [3] — $5/2^-$. Несмотря на достаточно большое число работ по определению спина и четности уровня 2,43 MeV, эти параметры до сих пор однозначно не установлены, что и побудило нас изучить с этой целью угловое распределение неупруго рассеянных протонов с энергией 6,8 MeV и дейтонов с энергией 13,6 MeV.

Реакции (p,d) и (d,t) изучались с целью выяснения механизмов этих реакций при указанных выше энергиях.

Измерения производились на выведенном пучке дейтонов и ионов молекулярного водорода циклотрона Института физики АН УССР. Геометрия опыта и детектор неупруго рассеянных дейтонов и тритонов из (d,t)-реакции были такими же, как в работе [4]; неупруго рассеянные протоны и дейтоны из (p,d)-реакции регистрировались при помощи сцинтилляционного спектрометра [5].

На рис. 1 показано угловое распределение неупруго рассеянных протонов. Здесь же приведены результаты вычислений для прямого взаимодействия налетающего протона с одним нуклоном ядра [6], возбуждения ротационных уровней в α-частичной модели [7] и электрического взаимодействия [8] (дипольного и квадрупольного).

В области малых углов с опытом лучше согласуется кривая *4*, соответствующая дипольному электрическому взаимодействию, хотя значение радиуса при этом оказывается очень большим ($r = 20{,}4\ f$). В области больших углов согласие с теорией вообще неудовлетворительное.

Угловое распределение неупруго рассеянных дейтонов показано на рис. 2 кривой *1*. Подъем в области малых углов (если не брать аномально большой радиус) может быть вызван только электрическим взаимодействием, поэтому для объяснения углового распределения мы рассмотрели совместно эффекты электрического и прямого ядерного взаимодействий.

Вследствие взаимодействия нейтрона с остовом ему можно приписать эффективный электрический заряд αe; тогда взаимодействие нечетного нейтрона в Be^9 с протоном в дейтоне будет описываться законом Кулона, а взаимодействие с нейтроном можно описать при помощи эффективного δ-образного потенциала.

При приведенных выше допущениях для конечного состояния Be^9 с $l = 2$ эффективное сечение будет

$$\sigma(\theta) \approx \frac{1}{k^4} \operatorname{arc\,tg}^2 \frac{k}{4\gamma} \left\{ e^{-\frac{16\,k^2}{81 M\omega}} \left(1 - \frac{32\,k^2}{405\, M\omega}\right) + \xi \left[\frac{\sin\left({}^8/_9\, kR\right)}{{}^8/_9\, kR} - \cos\left(\frac{8}{9} kR\right)\right]\right\}^2, \tag{1}$$

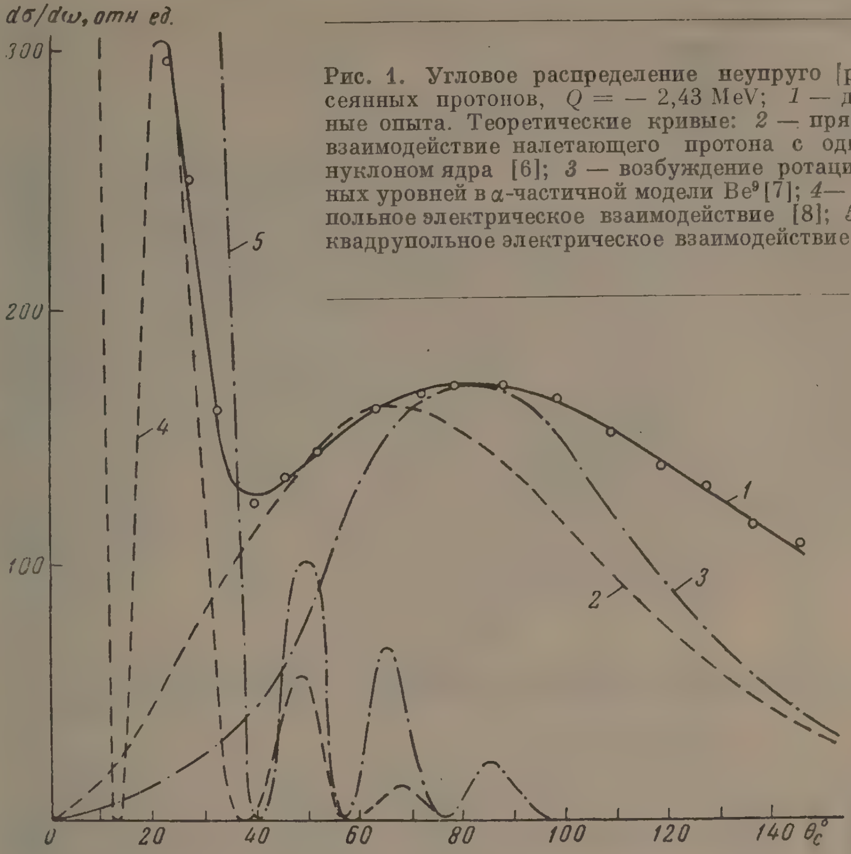


Рис. 1. Угловое распределение неупруго рассеянных протонов, $Q = -2{,}43$ MeV; *1* — данные опыта. Теоретические кривые: *2* — прямое взаимодействие налетающего протона с одним нуклоном ядра [6]; *3* — возбуждение ротационных уровней в α-частичной модели Be^9 [7]; *4* — дипольное электрическое взаимодействие [8]; *5* — квадрупольное электрическое взаимодействие [8]

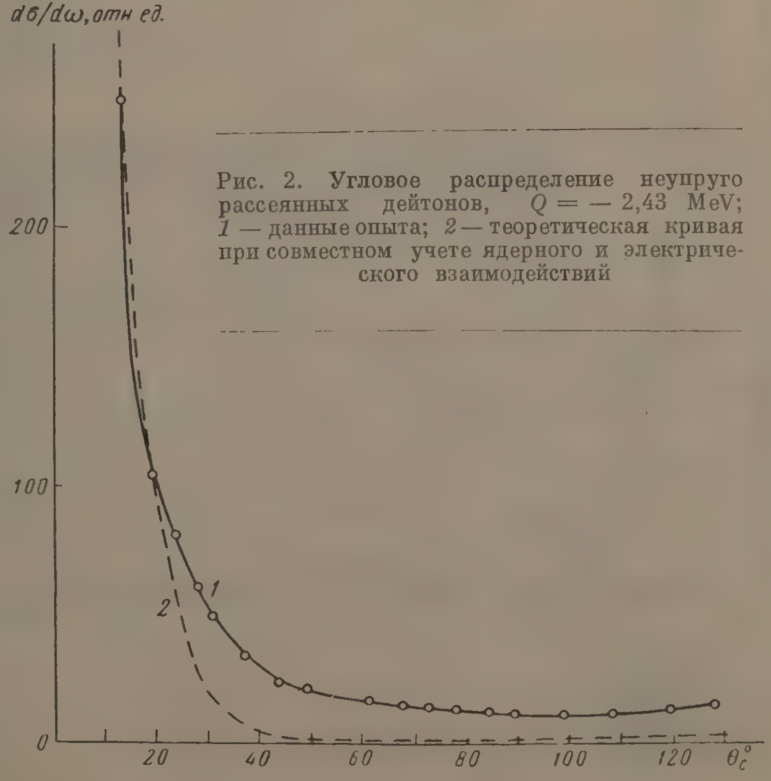


Рис. 2. Угловое распределение неупруго рассеянных дейтонов, $Q = -2{,}43$ MeV; *1* — данные опыта; *2* — теоретическая кривая при совместном учете ядерного и электрического взаимодействий

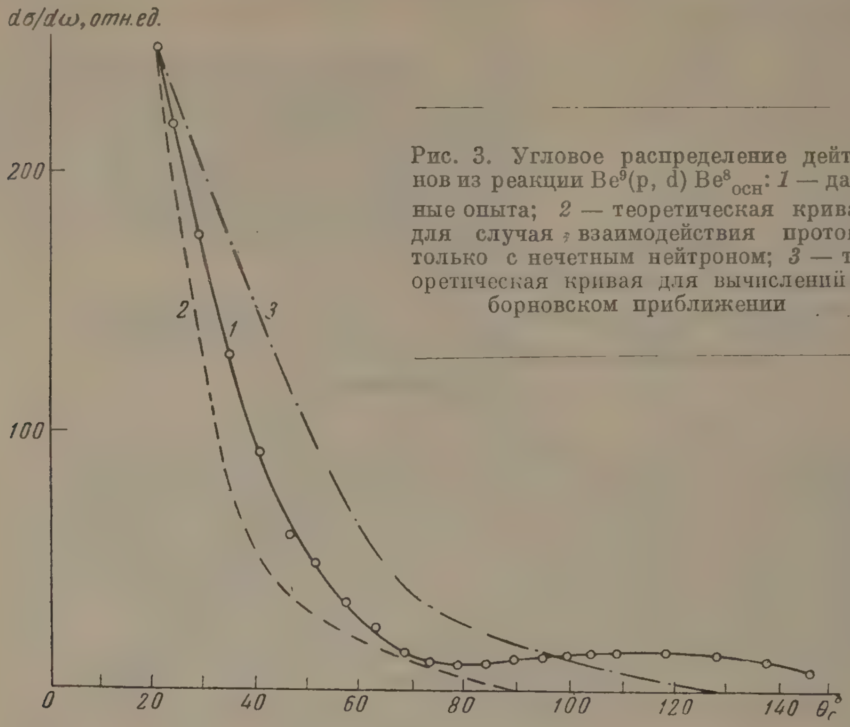


Рис. 3. Угловое распределение дейтонов из реакции $Be^9(p, d)\, Be^8_{осн}$: *1* — данные опыта; *2* — теоретическая кривая для случая взаимодействия протона только с нечетным нейтроном; *3* — теоретическая кривая для вычислений в борновском приближении

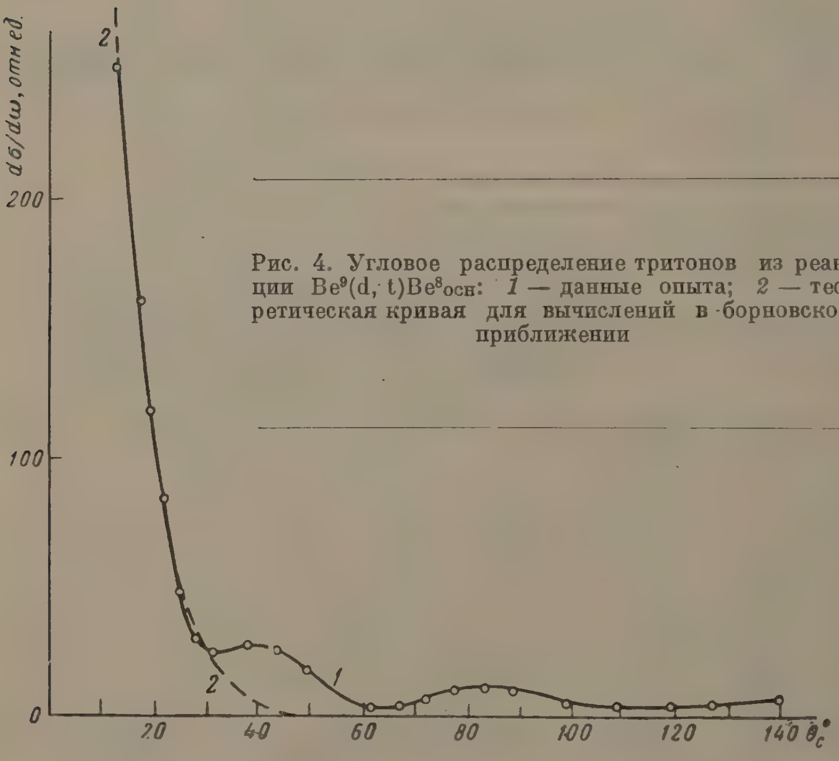


Рис. 4. Угловое распределение тритонов из реакции $Be^9(d, t)Be^8_{осн}$: *1* — данные опыта; *2* — теоретическая кривая для вычислений в борновском приближении

где $\gamma = \sqrt{M \varepsilon_{\text{св}}}$; ω — параметр осцилляторного потенциала, действующего на экстрануклон в Be^9; ξ — эмпирический параметр.

Кривая *2* рис. 2 соответствует $\omega = 3$ MeV; $R = 4f$ и $\xi = 0{,}01$. При предположении, что $l_{\text{к}} = 3$, согласия с экспериментом достичь не удается.

Таким образом и из неупругого рассеяния протонов ($\Delta l = 1$) и из неупругого рассеяния дейтонов ($l_{\text{к}} = 2$) следует, что квантовые характеристики уровня 2,43 MeV — $^5/_2{}^+$.

Экспериментальное угловое распределение дейтонов из (p,d)-реакции показано на рис. 3 кривой *1*; кривая *2* описывает результаты вычисления для случая, когда налетающий протон взаимодействует только с непарным нейтроном [9], кривая *3* — для вычисления, выполненного в борновском приближении [10]. Значение l_n в обоих случаях бралось равным 1 в соответствии с известными спинами Be^9 и Be^8 ($^3/_2{}^-$ и 0^+).

Результаты изучения реакции (d,t) приведены на рис. 4 (кривая *1*). Как и в случае (p,d)-реакции прямой механизм процесса не вызывает сомнений (что наблюдалось и при других значениях энергий [11—14]).

В борновском приближении (для тритонной функции простого вида) угловое распределение для взаимодействия дейтона с нейтроном в состоянии $^3/_2$ равно

$$\sigma(\mathrm{d,t}) \approx \frac{1}{k^2} \operatorname{arc\,tg}^2 \frac{k}{4\gamma} \, j_1^2(k_1 R) \frac{1}{(k^2+\gamma^2)^2}, \tag{2}$$

где

$$\mathbf{k} = \frac{2}{3}\mathbf{k}_t - \mathbf{k}_{\text{св}}; \; \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_t - \frac{8}{9}\mathbf{k}_{\text{св}}; \; \gamma = \sqrt{M_p \cdot \varepsilon_{\text{св}}}; \; \varepsilon_d = 2{,}23 \text{ MeV}.$$

Результаты расчетов приведены на рис. 4 кривой *2*.

В заключение авторы пользуются случаем выразить благодарность М. В. Пасечнику за интерес к работе, Ю. А. Биньковскому — за приготовление мишени и персоналу Циклотронной лаборатории — за обеспечение бесперебойной работы установки.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Klinkenberg P. F. A., Rev. Mod. Phys., **24**, 53 (1952).
2. French J. B., Halbert E. C., Pandya S. P., Phys. Rev., **99**, 1387 (1955).
3. Haefner R. R., Rev. Mod. Phys., **23**, 228 (1951).
4. Заика Н. И., Немец О. Ф., Укр. фіз. ж., **4**, 519 (1959).
5. Немец О. Ф., Салтыков Л. С., Соколов М. В., Ж. экспер. и теор. физ., **38**, вып. 6 (1960).
6. Austern N., Butler S. T., McManus H., Phys. Rev., **92**, 350 (1953).
7. Blair J. S., Henley E. M., Phys. Rev., **112**, 2029 (1958).
8. Mullin C. J., Guth E., Phys. Rev., **82**, 141 (1951).
9. Копалейшвили Г. И., Ж. экспер. и теор. физ., **30**, 1145 (1956).
10. Dabrowski J., Sawicki J., Nuovo Cimento, **12**, 293 (1954).
11. Harvey J. A., Phys. Rev., **82**, 298 (1951).
12. Rasmussen S. W., Phys. Rev., **103**, 186 (1956).
13. Власов Н. А., Оглоблин А. А., Ж. экспер. и теор. физ., **37**, 54 (1959).
14. Cüer P., Jung J. J., Phys. Rev., **89**, 1151 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. И. ЗАИКА, О. Ф. НЕМЕЦ и М. А. ЦЕРИНЕО

СПИНЫ И ЧЕТНОСТИ УРОВНЕЙ C^{13}

В работе приведены результаты измерения дифференциальных сечений и угловых распределений протонов в реакции $C^{12}(d,p)C^{13}$ при энергиях дейтонов 4,65, 7,15, 9,55, 12,1 и 13,3 MeV.

Выведенный пучок дейтонов с начальной энергией 13,6 MeV получался на циклотроне Института физики АН УССР.

Энергия дейтонов изменялась при помощи алюминиевых поглотителей, располагавшихся перед мишенью; после поглотителей устанавливался дополнительный коллиматор. Погрешность определения значений энергии дейтонов составляла ± 200 keV.

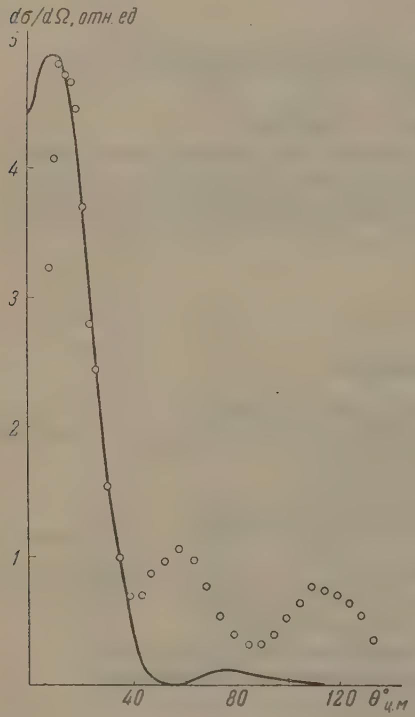


Рис. 1. **Угловое распределение протонов из реакции $C^{12}(d, p)\,C^{13}_{\text{осн}}$** при $E_d = 13{,}3$ MeV; $r_0 = 4{,}6\,f$ и $l_n = 1$

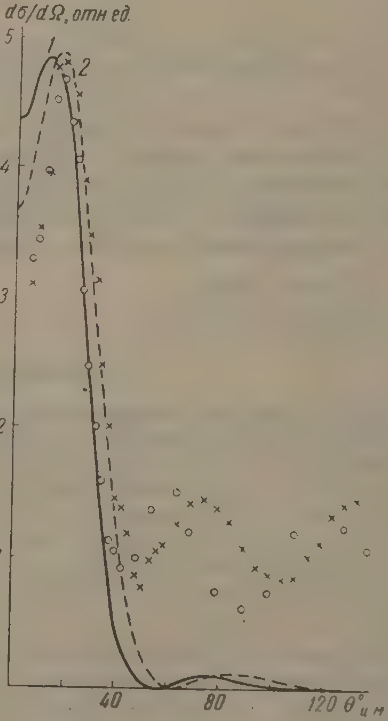


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но при $E_d = 12{,}1$ MeV (*1* — кружки) и $E_d = 9{,}55$ MeV (*2* — крестики)

Геометрия опыта и детектор протонов были такими же, как и в работе [1]; для разгрузки усилителя от дейтонных импульсов на входе камеры устанавливался поглотитель.

На рис. 1—3 приведены угловые распределения протонов, соответствующих основному состоянию C^{13}, при указанных выше энергиях, а на рис. 4—6 — протонов, соответствующих трем нижним возбужденным состояниям C^{13} при энергиях дейтонов 13,3 и 12,1 MeV.

Рис. 3. То же, что на рис. 1, но при $E_d = 7{,}15$ MeV (*1*— кружки) и $E_d = 4{,}65$ MeV (*2* — крестики), $r_0 = 5{,}5\,f$

Рис. 4. Угловое распределение протонов из реакции C^{12} (d, p) C^{13*}, соответствующих первому возбужденному состоянию, при $E_d = 13{,}3$ MeV, $r_0 = 4{,}6\,f$ и $l_n = 0$ для уровня 3,09 MeV

Рис. 5. Угловое распределение протонов из реакции C^{12} (d, p) C^{13*}, соответствующих второму и третьему возбужденным состояниям, при $E_d = 13{,}3$ MeV и $r_0 = 4{,}6\,f$: *1* — для уровня 3,68 MeV, $l_n = 1$; *2* — для уровня 3,86 MeV, $l_n = 2$; *3*— ($l_n = 1$) + ($l_n = 2$)

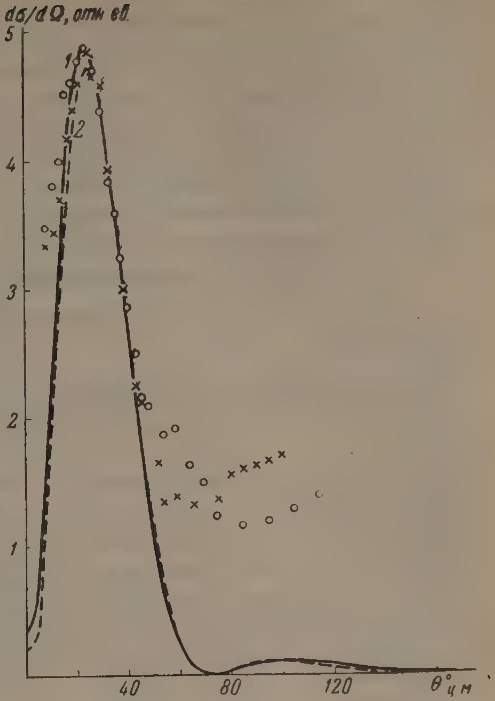


Рис. 3

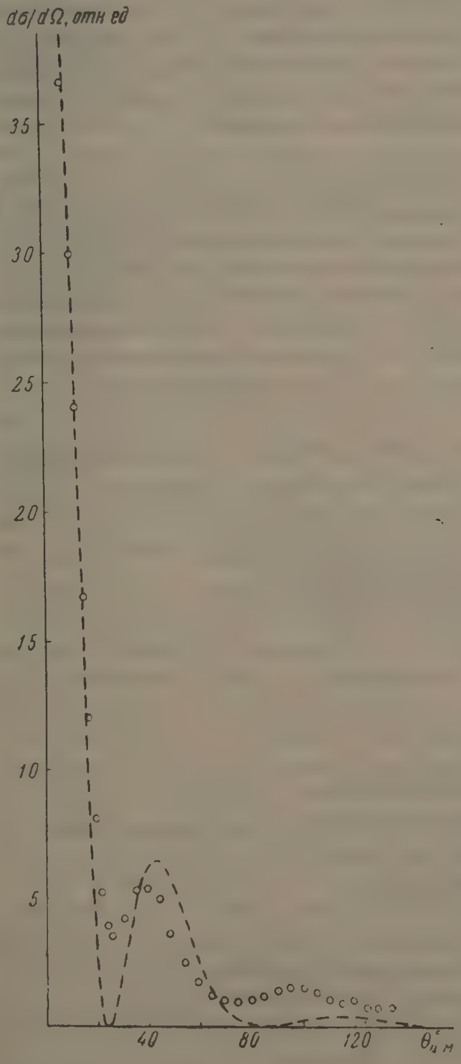


Рис. 4

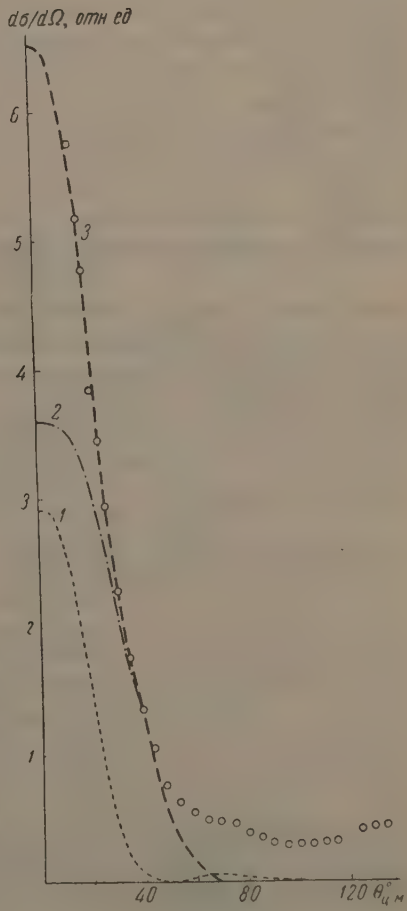


Рис. 5

Сопоставление с теорией [2] позволяет приписать основному и трем последовательным возбужденным состояниям значения l_n, равные 1, 0, 1 и 2, соответственно, откуда значения спинов (в силу того, что спин C^{12} — 0^+) равны $1/2^-$ или $3/2^-$, $1/2^+$, $1/2^-$ или $3/2^-$ и $3/2^+$ или $5/2^+$.

Согласно оболочечной модели с промежуточной связью [3] соответствующие состояния имеют спины $1/2^-$, $1/2^+$, $3/2^-$ и $5/2^+$.

Угловое распределение протонов, соответствующих возбужденным состояниям, хорошо согласуются с распределением согласно теории реакции срыва. В распределении же протонов, соответствующих основному состоянию, имеются особенности, которые, как нам кажется, следует отметить.

Для энергий дейтонов до 7,15 и выше 9,55 MeV ход сечений при больших углах оказывается различным, а основные максимумы в первом случае шире теоретических, а во втором — уже. Такая же разница наблюдалась другими авторами при энергиях, меньших [4] и более высоких, чем наши [5]. Это может быть связано с вкладом механизмов реакций, отличных от срыва, разных для разных энергий.

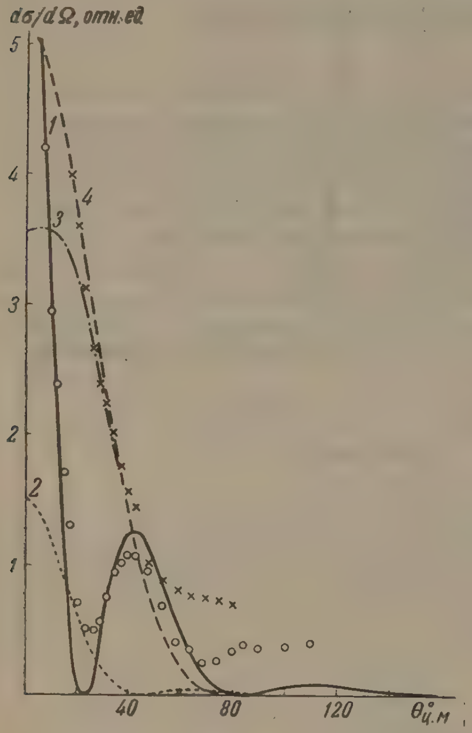


Рис. 6. Угловое распределение протонов из реакции C^{12} (d,p) C^{13*}, соответствующих первому возбужденному состоянию, при $E_d = 12{,}1$ MeV и $r_0 = 4{,}60$ *f*: *1* (кружки)— для уровня 3,09 MeV, $l_n = 0$; *2* — для уровня 3,68 MeV, $l_n = 1$; *3* — для уровня 3,86 MeV, $l_n = 2$; *4* (крестики) — $(l_n = 1) + (l_n = 2)$

Измерение дифференциальных сечений, при углах, соответствующих максимуму в угловом распределении, было выполнено при помощи интегратора тока [6] для протонов, соответствующих основному состоянию, при энергиях дейтонов 7,15, 9,55, 12,1 и 13,3 MeV; сечения оказались равными 24, 18, 14 и 13 мбарн стер$^{-1}$, соответственно.

Погрешность в измерении сечений составляет ± 30%.

Институт физики Академии наук УССР
и
Институт «Руджер Бошкович»
Загреб, Югославия

Цитированная литература

1. Заика Н. И., Немец О. Ф., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 1460 (1959).
2. Butler S. T., Proc. Roy. Soc. A, **208**, 559 (1951).
3. Lane A. M., Proc. Phys. Soc. A, **68**, 197 (1955).
4. Benenson R. E., Jones K. W., McEllistrem M. T., Phys. Rev., **101**, 308 (1956).
5. Gove H. E., Phys. Rev., **81**, 364 (1951); McGruer J. N., Warburton E. K., Bender R. S., Phys. Rev., **100**, 235 (1955); Freemantle R. G., Gibson W. M., Rotblat J., Phil. Mag., **45**, 1200 (1954).
6. Добриков В. Н., Заика Н. И., Немец О. Ф., Приборы и техника эксперимента, **4**, 23 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. И. ЗАИКА и О. Ф. НЕМЕЦ

СПИНЫ И ЧЕТНОСТИ УРОВНЕЙ Ti$^{47-50}$ и Sr^{89}

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению угловых распределений в реакциях срыва, у средних и тяжелых ядер эти реакции мало изучены.

В частности, заключения о значениях спинов и четностей уровней изотопов титана на основании углового распределения в реакциях срыва можно сделать только из работы [1], в которой использовались дейтоны с энергией 10 MeV и мишени из Ti^{47,48}. При энергиях дейтонов 2,6 [2] и 4,16 MeV [3] у полученных кривых угловых распределений отсутствует характерный пик, вследствие чего трудно сделать заключения о значениях передаваемых угловых моментов. То же можно сказать и об измерениях со Sr^{88} при $E_{\rm d} = 8$ MeV [4].

Нами была предпринята попытка выполнить измерения угловых распределений протонов с изотопами Ti^{46}, Ti^{47}, Ti^{48}, Ti^{49}, у которых почти заполнена нейтронная оболочка 28, и со Sr^{88}, у которого заполнена нейтронная оболочка 50. Дейтоны ускорялись на циклотроне Института физики АН УССР до энергии 13,6 MeV. Геометрия опыта и детектор протонов были те же, что и в работе [5], с той лишь разницей, что вход ионизационной камеры закрывался поглотителем, отсекавшим дейтоны. Мишени представляли собой пленки из полистирола, содержавшие тонкий порошок обогащенного TiO$_2$ или SrCO$_3$.

Наличие в составе мишеней кислорода и углерода, имеющих большие сечения реакции срыва, позволило проводить измерения только для состояний с $Q \geqslant 3$ MeV, а невысокая степень обогащения затрудняла измерения даже в этой области.

Ti^{46}

В случае Ti^{46} наибольший интерес представляет измерение углового распределения для основного состояния. Это связано с аномальным значением спина Ti^{47}, равным 5/2 (четность «—») [6]. Как известно, после заполнения оболочки с 20 нуклонами начинают заполняться состояния $f_{7/2}$, поэтому у Ti^{47} следовало ожидать квантовые характеристики $7/2^-$; аномальный спин появляется в результате взаимодействия нечетных нуклонов в конфигурации $(f_{7/2})^{-3}$ [7] или $(f_{7/2})^5$ [8], и, следовательно, захват нейтрона в реакции срыва должен сопровождаться перестройкой внешней оболочки. Это может проявиться или в аномальном угловом распределении, или в малом значении сечения.

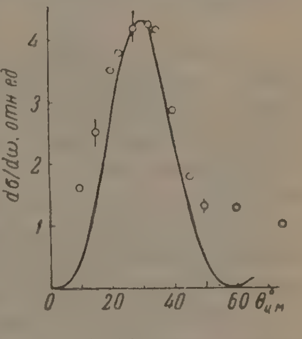


Рис. 1. Угловое распределение протонов из реакции Ti^{46}(d, p) Ti^{47}; $Q = 6{,}45$ MeV, $l_{\rm n} = 3$

Угловое распределение протонов, соответствующих основному состоянию Ti^{47}, показано на рис. 1. Из сопоставления с теорией [9] можно заключить, что это состояние связано с передачей момента $l_{\rm n} = 3$, а квантовые характеристики основного состояния могут быть $5/2^-$ или $7/2^-$. Значение $5/2^-$ согласуется с данными непосредственных измерений спина Ti^{47} [10].

Следует отметить, что сечение реакции Ti^{46}(d,p)Ti$^{47}_{\text{осн}}$ (возможно, вмест с уровнем 0,16 MeV, который нам не удалось разрешить) оказалось больше сечения реакции Ti^{48} (d,p) Ti$^{49}_{\text{осн}}$, хотя можно думать, что во втором случае перестройка конфигурации не должна происходить, так как Ti^{4} имеет нормальный спин 7/2 [10].

Ti^{47}

В случае Ti^{47} переход в основное состояние Ti^{48} может также сопровождаться перестройкой конфигурации $f_{7/2}$.

Как видно из рис. 2 и 3, это не вызывает каких-либо аномалий в угловых распределениях (примесь $l_n = 3$ в состоянии с $l_n = 1$ (рис. 3) обусловлена присутствием в мишени изотопа Ti^{48}).

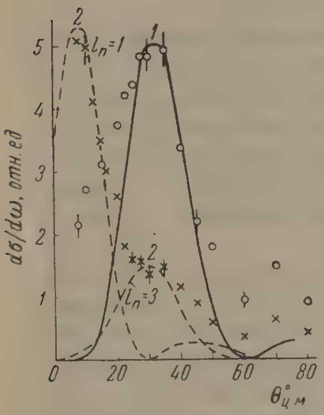


Рис. 2. Угловое распределение протонов из реакций: *1* (кружки) — Ti^{47} (d,p) Ti^{48}; $Q = 8{,}14$ MeV, $l_n = 3$; *2* (крестики) — Ti^{47} (d,p) Ti^{48*}; $Q = 6{,}81$ MeV, $l_n = 1$ и $l_n = 3$

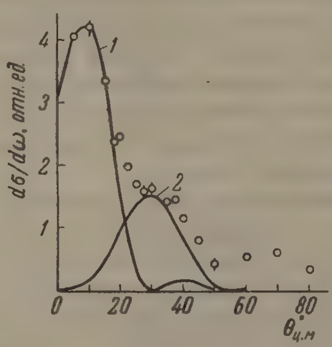


Рис. 3. Угловое распределение протонов: *1* — из реакции Ti^{47} (d,p) Ti^{48*}; $Q = 5{,}83$ MeV, $l_n = 1$; *2* — от примеси Ti^{48} (d,p) Ti^{49}; $Q = 5{,}81$ MeV, $l_n = 3$

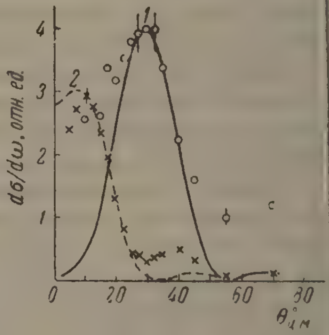


Рис. 4. Угловое распределение протонов из реакций: *1* (кружки) — Ti^{48} (d,p) Ti^{49}; $Q = 5{,}81$ MeV, $l_n = 3$; *2* (крестики) — Ti^{48} (d,p) Ti^{49*}; $Q = 4{,}46$ MeV, $l_n = 1$

Значение передаваемого нейтроном углового момента $l_n = 3$ согласуется с квантовыми характеристиками основного состояния Ti^{48} 0^+. Для уровней 1,33 и 2,31 MeV возможны значения характеристик 1^+, 2^+, 3^+ и 4^+ в согласии с работой [1].

Следует отметить, что если для основного состояния $Q = 8{,}14$ MeV, то энергия первого возбужденного уровня Ti^{48} равна 1,33, а не 0,986 MeV, как это указывается в работах по измерениям спектров γ-лучей радиационного захвата нейтронов [11]. В то же время из измерений масс изотопов титана [12] следует ожидать $Q = 9{,}41$ MeV.

Так как отношение сечений реакций Ti^{46} (d,p) Ti^{47} и Ti^{47} (d,p) Ti$^{48}_{\text{осн}}$ должно быть порядка $\dfrac{2J_{47}+1}{2J_{46}+1} : \dfrac{2J_{48}+1}{2J_{47}+1} = 36$, не исключено, что протоны основного состояния Ti^{48} нами не были зарегистрированы. В дальнейшем предполагается выяснить это обстоятельство.

Ti^{48}

Результаты измерений в случае Ti^{48} представлены на рис. 4 и 5. Для основного и возбужденных состояний Ti^{49}— 1,35, 1,7 и 2,4 MeV значения передаваемых угловых моментов равны 3, 1, 1 и 1 + 3 соответственно, а возможные значения квантовых характеристик $5/2^-$ или $7/2^-$; $1/2^-$ или $3/2^-$; $1/2^-$ или $3/2^-$ и $1/2^-$ или $3/2^-$, $5/2^-$ или $7/2^-$.

По данным работы [10] спин Ti^{49} равен 7/2, что согласуется с нашими результатами.

Ti^{49}

Угловые распределения протонов представлены на рис. 6 и 7. Квантовые характеристики основного состояния Ti^{50} — 0^+ (четно-четное ядро). Поэтому реакция с переходом в основное состояние Ti^{50} должна сопровождаться передачей углового момента $l_\mathrm{n} = 3$. В то же время в угловом распределении имеется компонента, соответствующая $l_\mathrm{n} = 1$. Возможно, что у Ti^{50} имеется низко расположенный уровень, который нам не удалось разрешить. Для уровней 1,58 и 2,8 MeV $l_\mathrm{n} = 1$ и 0, а квантовые характеристики 2^+, 3^+, 4^+, 5^+ и 3^-, 4^- соответственно.

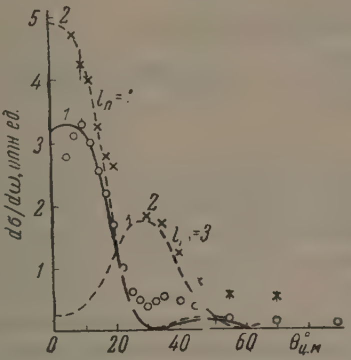


Рис. 5. Угловое распределение протонов из реакций: *1* (кружки) — Ti^{48} (d,p) Ti^{49*}; $Q = 4{,}11$ MeV, $l_\mathrm{n} = 1$; *2* (крестики) — Ti^{48} (d,p) Ti^{49*}; $Q = 3{,}40$ MeV, $l_\mathrm{n} = 1$ и $l_\mathrm{n} = 3$

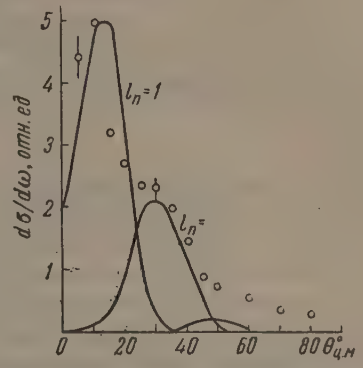


Рис. 6. Угловое распределение протонов из реакции Ti^{49} (d,p) Ti^{50}; $Q = 8{,}62$ MeV

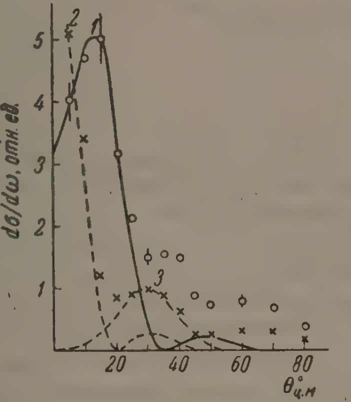


Рис. 7. Угловое распределение протонов из реакций: *1* (кружки) — Ti^{49} (d,p) Ti^{50*}; $Q = 7{,}04$ MeV, $l_\mathrm{n} = 1$; *2* (крестики) — Ti^{49} (d,p) Ti^{50}; $Q = 5{,}82$ MeV, $l_\mathrm{n} = 0$; *3* (крестики) — от примеси Ti^{48} (d,p) Ti^{49}; $Q = 5{,}81$ MeV, $l_\mathrm{n} = 3$

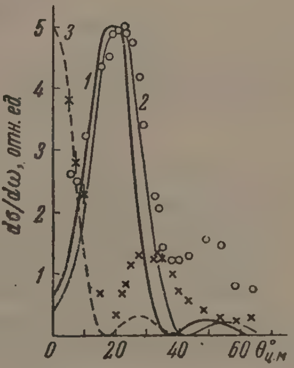


Рис. 8. Угловое распределение протонов из реакций: *1* и *2* (кружки) — Sr^{88} (d,p) Sr^{89}; $Q = 4{,}32$ MeV, $l_\mathrm{n} = 2$ (*1* — $r_0 = 7{,}1$ *f*; *2* — $r_0 = 6{,}2$ *f*); *3* (крестики) — Sr^{88} (d,p) $\mathrm{S\gamma}^{89*}$; $Q = 3{,}25$ MeV, $l_\mathrm{n} = 0$

Изотопический состав титановых мишеней (в %) приведен в таблице.

Sr^{88}

Угловые распределения протонов, соответствующих основному и первому возбужденному состоянию Sr^{89}, показаны на рис. 8. Значение l_n равно в первом случае 2 и во втором 0, а значения квантовых характеристик $3/2^+$ или $5/2^+$ и $1/2^+$.

Согласно модели оболочек для случая сферических ядер [13], после заполнения оболочки 50 начинает заполняться состояние $d_{5/2}$. Это согласуется с полученным нами результатом для основного состояния. Для возбужденного состояния (согласно [13] $g_{7/2}$) согласия не получается.

Содержание изотопов (в %) в титановых мишенях

Мишень	Изотоп				
	46	47	48	49	50
Ti^{46}	57,5	4,0	33,0	3,0	2,5
Ti^{47}	3,3	63,0	29,8	2,2	1,7
Ti^{48}	0,7	0,6	97,8	0,5	0,4
Ti^{49}	4,0	4,5	54,0	37,0	0,5

В заключение авторы пользуются случаем выразить благодарность М. В. Пасечнику за интерес к работе и Ю. А. Биньковскому — за приготовление мишеней, Ю. В. Гофману и В. Н. Добрикову — за помощь при измерениях и персоналу Циклотронной лаборатории за обеспечение беспрерывной работы циклотрона.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Bretscher M. M., Alderman J. O., Elwyn A., Shull F. B., Phys. Rev., **96**, 103 (1954).
2. Pratt W. W., Phys. Rev., **97**, 131 (1955).
3. Lee L. L. Jr., Rall W., Phys. Rev., **99**, 1384 (1955).
4. Holt J. R., Marscham T. N., Proc. Phys. Soc. A, **66**, 565 (1953).
5. Заика Н. И., Немец О. Ф., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 1460 (1959).
6. Nussbaum R. H., Rev. Mod. Phys., **28**, 423 (1956).
7. Kurath D., Phys. Rev., **91**, 1430 (1953).
8. Flowers B. H., Phil. Mag., **45**, 329 (1954).
9. Butler S. T., Proc. Roy. Soc., **208**, 559 (1951).
10. Jeffries C. D., Phys. Rev., **92**, 1262 (1953).
11. Knowles J. W., Manning G., Bartholomev G. A., Campion P. J., Phys. Rev., **114**, 2065 (1959).
12. Pieper G. R., Phys. Rev., **88**, 1299 (1952).
13. Klinkenberg P. F. A., Rev. Mod. Phys., **24**, 63 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

О. Ф. НЕМЕЦ и Г. А. ПРОКОПЕЦ

СПИН УРОВНЯ Mg^{24} С ЭНЕРГИЕЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ 1,38 MeV

При изучении угловых распределений при взаимодействии заряжен- ых частиц с ядрами можно получить сведения как о механизме взаимо- ействия, так и о спинах и четностях состояний конечных ядер.

Выполненные ранее измерения на Mg^{24} показывают, что в области энер- ий 7,3 MeV в случае неупругого рассеяния протонов (обобщение резуль- атов дано в работах [1,2], см. также [3]) наряду с прямыми взаимо- ействиями важную роль играет образование составного ядра. Из из- ерений по неупругому рассеянию дейтонов, выполненных при энергиях ,5 MeV [4], 8,9 MeV [5] и 15 MeV [6], можно заключить, что превали- ующим является прямое взаимодействие. В работе [6] отмечается также ольшой вклад в области малых углов, вносимый электрическим взаимодей- твием дейтона с ядром [7].

В цитированных работах, как правило, не были проведены детальные сследования в области малых углов, хотя эта область углов интересна, ак как может дать дополнительные сведения о механизме неупругого ассеяния.

Из работ различных авторов (например [8—10]) по определению спи- ов и четностей отдельных состояний ядра Mg^{24} следует, что уровню 1,38 eV можно приписать квантовые характеристики 2^+.

Уровень 1,38 MeV может рассматриваться как ротационный, так как етно-четное ядро Mg^{24} обладает коллективными свойствами, причем оно ильно деформировано, что особенно важно с точки зрения предложенного работе [11] механизма неупругого рассеяния протонов.

В настоящей работе произведена попытка определения спина уровня g^{24} с энергией возбуждения 1,38 MeV путем детального изучения уг- ового распределения неупруго рассеянных дейтонов и протонов, особен- о в области малых углов.

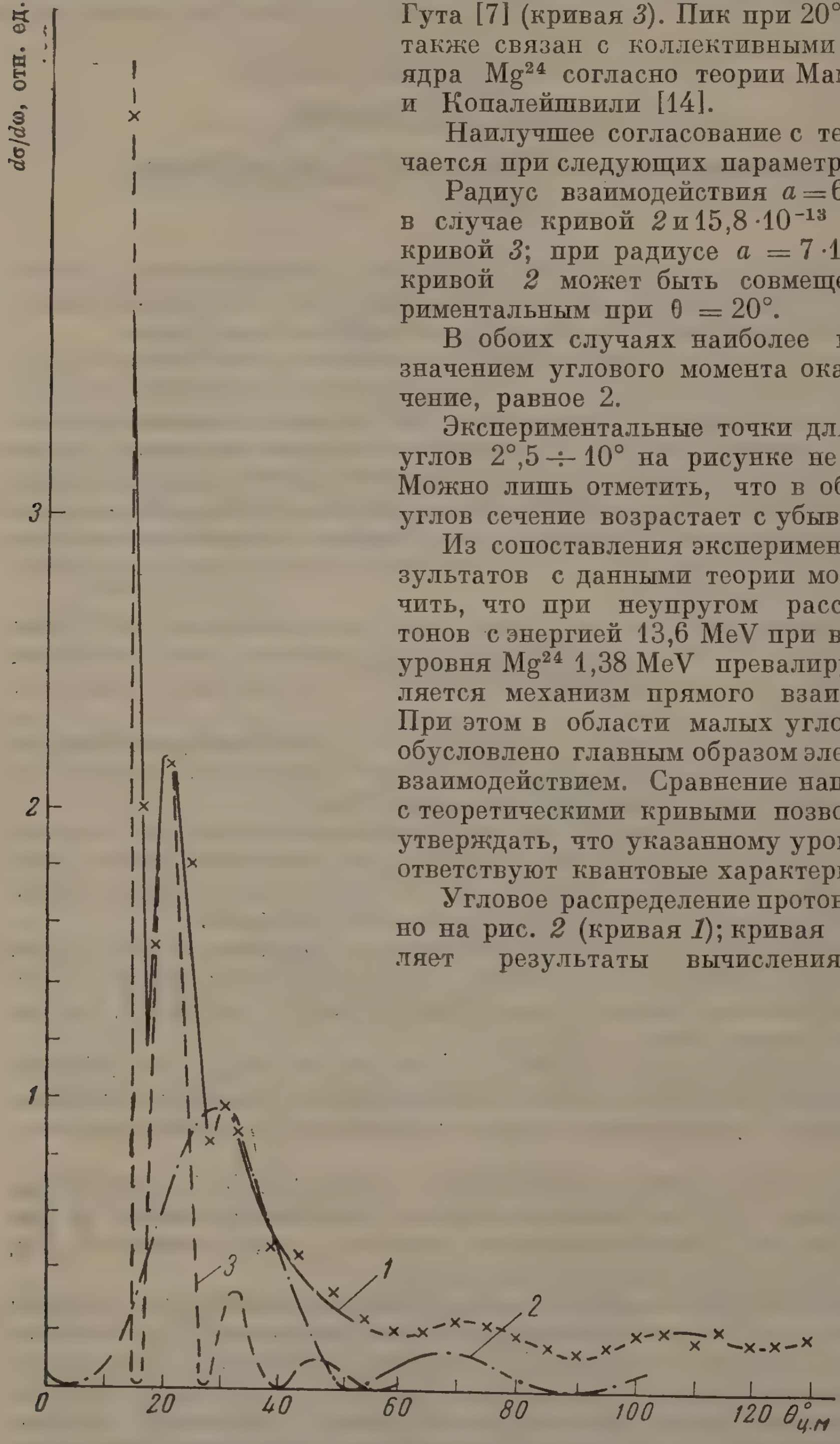
Измерения проводились на выведенном из циклотрона пучке дейтонов протонов. Спектрометром служила ионизационная камера с разрезны- и электродами, позволявшая вести избирательную регистрацию час- иц [12].

Измерения проводились в интервале углов 2,5 ÷ 140°. Интервалы зменения углов — 2°,5 в области малых и 5° в области больших углов. онитором служил сцинтилляционный счетчик, располагавшийся под глом 90° относительно направления пучка.

Статистическая погрешность в определении относительных сечений оставляла около 15% при больших углах и возрастала до 25% в области алых углов. Для углов меньше 12°,5 в случае дейтонов и 15° в случае ротонов результаты носят качественный характер из-за фона, обуслов- енного дейтонами, упруго рассеянными мишенью, и протонами, испыты- ающими дополнительное неупругое рассеяние на ядрах газа, наполняю- его камеру, и на ядрах медной фольги с поверхностной плотностью 17 мг см$^{-2}$ при входе в камеру.

Мишень представляла собой магниевую фольгу с поверхностной плот- ностью 1,4 мг см$^{-2}$.

На рис. 1 показано угловое распределение неупруго рассеянных дейтонов, полученное в настоящей работе (кривая *1*). Там же даются теор тические кривые, соответствующие механизму прямого взаимодействи Юби и Ньюнса [13] (кривая *2*) и электрическому возбуждению Маллена Гута [7] (кривая *3*). Пик при 20° может быт также связан с коллективными свойствам ядра Mg^{24} согласно теории Мамасахлисов и Копалейшвили [14].



Наилучшее согласование с теорией получается при следующих параметрах.

Радиус взаимодействия $a = 6{,}3 \cdot 10^{-13}$ с в случае кривой *2* и $15{,}8 \cdot 10^{-13}$ см в случа кривой *3*; при радиусе $a = 7 \cdot 10^{-13}$ см пи кривой *2* может быть совмещен с экспериментальным при $\theta = 20°$.

В обоих случаях наиболее подходящи значением углового момента оказалось значение, равное 2.

Экспериментальные точки для интервал углов 2°,5 ÷ 10° на рисунке не приведены Можно лишь отметить, что в области эти углов сечение возрастает с убыванием угла.

Из сопоставления экспериментальных результатов с данными теории можно заключить, что при неупругом рассеянии дейтонов с энергией 13,6 MeV при возбуждени уровня Mg^{24} 1,38 MeV превалирующим является механизм прямого взаимодействия. При этом в области малых углов рассеяние обусловлено главным образом электрическим взаимодействием. Сравнение наших данных с теоретическими кривыми позволяет также утверждать, что указанному уровню Mg^{24} соответствуют квантовые характеристики 2^+.

Угловое распределение протонов приведено на рис. *2* (кривая *1*); кривая *2* представляет результаты вычисления в слу-

Рис. 1. Угловое распределение неупруго рассеянных дейтонов. $Mg^{24}(d,d')\,Mg^{24*}$. $Q = -1{,}38$ MeV: *1* — данные настоящей работы; *2* — теоретическая кривая для ядерного взаимодействия, $l = 2$, $a = 6{,}3 \cdot 10^{-13}$ см; *3* — теоретическая кривая для электрического взаимодействия, $l = 2$, $a = 15{,}8 \cdot 10^{-13}$ см

ае предположения о наличии прямого поверхностного взаимодействия огласно работе [11]. Для согласования с опытом приходится в выражении для углового распределения, даваемом в [11], наряду с членом P_0 учитывать член P_7, т. е. теоретическая кривая в этом случае может быть представлена выражением: $2{,}2\,P_0 + P_7$, где $P_i(\cos\theta)$ — полином Лежандра.

Из этого можно заключить, что рассеяние на средние и большие углы происходит главным образом с образованием составного ядра. В то же время в области малых углов существенную роль при рассеянии должен играть какой-либо другой механизм.

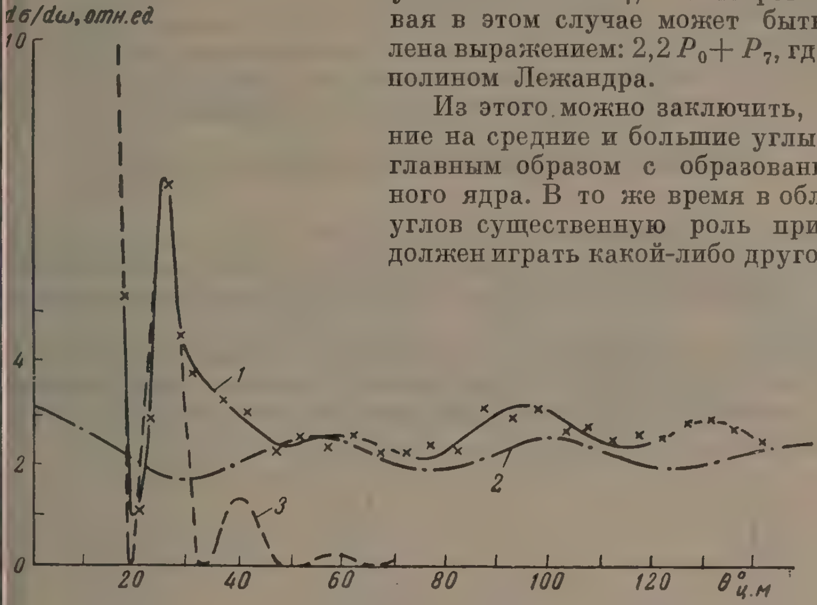


Рис. 2. Угловое распределение неупруго рассеянных протонов. $Mg^{24}(p,p')Mg^{24*}$; $Q = -1{,}38$ MeV: *1* — данные настоящей работы; *2* — теоретическая кривая для случая прямого взаимодействия с поверхностью ($2{,}2\,P_0 + P_7$); *3* — теоретическая кривая для электрического взаимодействия, $l = 2$, $a = 24{,}7 \cdot 10^{-13}$ см

Результаты эксперимента в этой энергетической области трудно сооставить с теорией прямого ядерного взаимодействия Оустерна, Батлера Мак-Мануса [15].

Несколько лучшее согласие получается с теорией электрического взаимоействия [7] (кривая *3* на рис. 2). Наиболее приемлемым оказался квадруольный характер перехода при радиусе взаимодействия $a = 24{,}7 \cdot 10^{-13}$ см. толь большое значение для a вряд ли может быть принято безоговоочно.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Greenlees G. W., Haywood B. C., Kuo L. G., Petrowić M., Proc. Phys. Soc. A, **70**, 331 (1957).
2. Gugelot P. C., Phillips P. R., Phys. Rev., **101**, 1614 (1956).
3. Conzett H. E., Phys. Rev., **105**, 1324 (1957).
4. Holt J. R., Young C. T., Nature, **164**, 1000 (1949).
5. Hinds J. R., Middleton R., Parry T., Proc. Phys. Soc. A, **70**, 900 (1957).
6. Haffner J. W., Phys. Rev., **103**, 1398 (1956).
7. Mullin C. J., Guth E., Phys. Rev., **82**, 141 (1951).
8. Newton J. O., Phys. Rev. **96**, 241 (1954).
9. Grant P. J., Rutherglen J. G., Flack F. C., Hutchinson G. W., Proc. Phys. Soc., A, **68**, 369 (1955).
0. Endt P. M., Kluyver J. C., Rev. Mod. Phys., **26**, 95 (1954).
1. Yoshida S., Proc. Phys. Soc. A, **69**, 668 (1956).
2. Немец О. Ф., Тр. Сессии АН УССР по мирному использованию атомной энергии, стр. 145.— Изд. АН УСССР, Киев, 1958.
3. Huby R., Newns H. C., Phil. Mag., **42**, 1442 (1951).
4. Мамасахлисов В. И., Копалейшвили Т. И., Ж. экспер. и теор. физ., **34**, 1169 (1958).
5. Austern N., Butler S. T., McManus H., Phys. Rev., **92**, 350 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

Н. И. ЗАИКА, О. Ф. НЕМЕЦ и В. С. ПРОКОПЕНКО

СПИНЫ И ЧЕТНОСТИ УРОВНЕЙ Ca^{41}

При помощи выведенного из циклотрона пучка дейтонов ($E_d = 13{,}6$ MeV) было проведено изучение углового распределения протонов реакции $Ca^{40}(d,p)Ca^{41}$ для основного состояния и возбужденных состояний 1,95 и 2,42 MeV.

Геометрия опыта и спектрометр были такими же, как и в работе [1]. Отличие заключалось в том, что перед камерой ставился полистироловы поглотитель, полностью отсекавший дейтоны, что разгружало вход усилителя камеры.

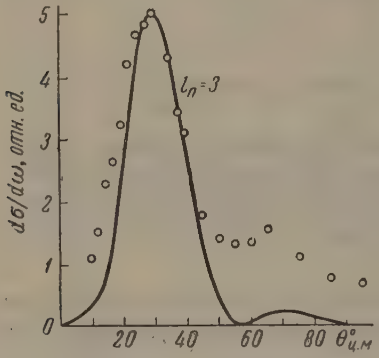


Рис. 1. Угловое распределение протонов из реакции $Ca^{40}(d,p)Ca^{41}$; $Q = 6{,}14$ MeV, $l_n = 3$

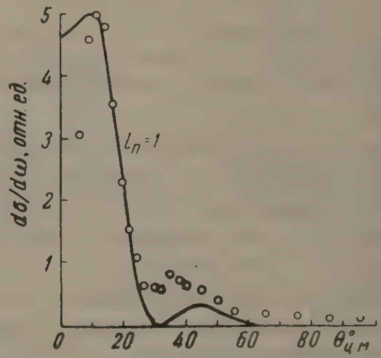


Рис. 2. Угловое распределение протонов из реакции $Ca^{40}(d,p)Ca^{41}$; $Q = 4{,}18$ MeV, $l_n = 1$

В качестве мишени были выбраны ядра Ca^{40}. При малых энергиях дейтонов в этом случае наблюдалось сильное ядерное взаимодействие [2]. Поэтому было интересно провести измерения при более высоких энергиях.

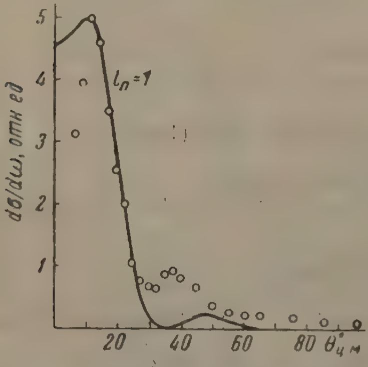


Рис. 3. Угловое распределение протонов из реакции $Ca^{40}(d,p)Ca^{41}$; $Q = 3{,}69$ MeV, $l_n = 1$

Результаты измерений приведены на рис. 1 — 3.

Сплошными кривыми показаны результаты вычислений угловых распределений по теории Батлера [3]. Радиус взаимодействия во всех случаях мы принимали равным $6 \cdot 10^{-13}$ см.

Как видно из рисунков, значения угловых моментов, вносимых в ядро нейтроном, равны, в согласии с предыдущими работами [4, 5], 3, 1, 1 для основного состояния и уровней 1,95 и 2,42 MeV соответственно.

Так как квантовые характеристики ядра Ca^{40} суть 0^+, то соответствующим состояниям Ca^{41} можно приписать значения 5/2 или 7/2; $1/2^-$ или $3/2^-$ и $1/2^-$ или $3/2^-$.

Модель оболочек для сферического случая предсказывает для указанных состояний значения $7/2^-$, $3/2^-$ и $1/2^-$ [6].

Эти результаты находятся также в согласии с данными, полученными из анализа спектров γ-лучей радиационного захвата тепловых нейтронов в Ca^{40} [7].

Обнаруженное в работе [2] сильное ядерное взаимодействие при $E_d = 13{,}6$ MeV проявляется, очевидно, лишь в сужении экспериментального пика по сравнению с теоретическим. Сдвига же пика в сторону малых углов не наблюдается.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Заика Н. И., Немец О. Ф., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 1460 (1959).
2. Теплов И. Б., Юрьев Б. А., Ж. экспер. и теор. физ., 33, 1313 (1957).
3. Butler S. T., Proc. Roy. Soc. A, **208**, 559 (1951).
4. Holt J. R., Marsham T. N., Proc. Phys. Soc. A, **66**, 565 (1953).
5. Bockelman C. K., Buechner W. W., Phys. Rev., **107**, 1366 (1957).
6. Klinkenberg P., Rev. Mod. Phys., **26**, 63 (1952).
7. Грошев Л. В., Демидов А. М., Луценко В. Н., Пелехов В. И., Атлас спектров гамма-лучей радиационного захвата тепловых нейтронов.— Атомиздат, М., 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. В. ПАСЕЧНИК, Н. Н. ПУЧЕРОВ и В. И. ЧИРКО

УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОТОНОВ ПРИ НЕУПРУГОМ РАССЕЯНИИ НА ИЗОТОПАХ ХРОМА И НИКЕЛЯ

Настоящая работа посвящена неупругому рассеянию протонов с энергией 6,8 MeV на изотопах хрома и никеля.

Пучок протонов был получен на циклотроне Института физики АН УССР. После вывода из ускоряющей камеры пучок фокусировался квадрупольными линзами, поворачивался на угол 30° поворотным магнитом и попадал в реакционную камеру диаметром 1,6 м. Реакционная камера располагалась за железобетонной защитой на расстоянии 8 м от ускорительной камеры циклотрона.

Мишень устанавливалась в центре реакционной камеры под углом 45° к падающему пучку. Рассеянные под углом θ протоны регистрировались при помощи сцинтилляционного спектрометра, который на подвижном кронштейне мог вращаться вокруг мишени. При этом точность установки угла была ±0°,3. Методика эксперимента ничем, в принципе, не отличалась от описанной в работе [1].

Энергетическое разрешение сцинтилляционного спектрометра (4—5%) позволило уверенно выделять группы протонов, связанные с возбуждением уровней ядер выше 1 MeV, если расстояние между уровнями было не слишком мало. В частности, хорошо выделялись группы протонов при возбуждении первых возбужденных состояний ядер Cr^{52} и Ni^{58}.

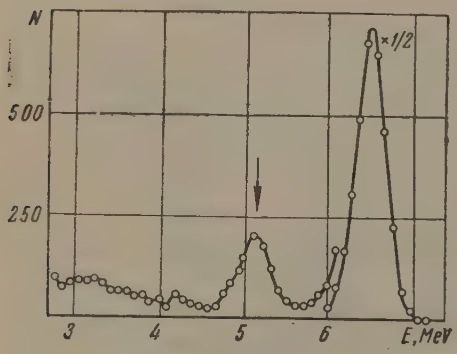


Рис. 1. Энергетический спектр протонов, рассеянных на Cr^{52} под углом $\theta_л = 90°$, $E_p = 6{,}8$ MeV

Мишени были изготовлены в виде тонких, свободных пленок толщиной 2—4 μ с обогащением не менее 95%. При использовании мишеней, состоящих практически из одного изотопа, оказалось возможным уверенно идентифицировать группы протонов, относящиеся к определенным возбужденным состояниям, т. е. измерять дифференциальное парциальное сечение. Из-за значительного фона, связанного с присутствием сильного упругого рассеяния, измерения при углах, меньших 40°, не проводились. Такие измерения будут проведены после усовершенствования методики.

Типичный спектр протонов, рассеянных на Cr^{52} под углом 90°, показан на рис. 1. Дифференциальное парциальное сечение неупруго рассеянных протонов определялось по отношению площадей пиков упругого и неупругого рассеяния в энергетическом спектре рассеянных под данным углом протонов. При этом дифференциальное поперечное сечение упругого рассеяния определялось в предположении, что в области угла 20° упругое рассеяние следует закону Рёзерфорда [2].

Угловые распределения неупруго рассеянных протонов на ядрах Cr^{52} и Ni^{58} показаны на рис. 2 и 3. В обоих случаях рассматривается угловое спределение групп протонов, связанных с возбуждением первого воз-жденного состояния. Как в одном, так и в другом случае происходит реход $0^+ \to 2^+$.

Из рисунков видно, что угловые распределения носят, в основном, изо-ропный характер, хотя для Cr^{52} в области углов, меньших 80°, наблю-ается небольшой подъем.

Теоретическая интерпретация процессов, связанных с неупругим рас-янием, базируется в настоящее время на двух теориях различных типов.

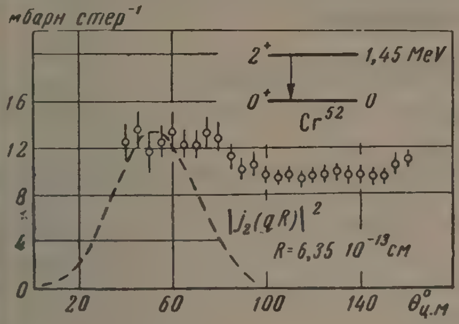


Рис. 2

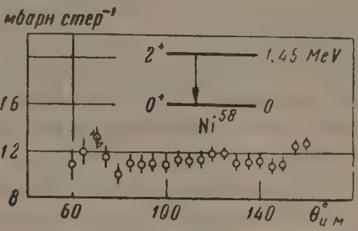


Рис. 3

Рис. 2. Угловое распределение неупруго рассеянных протонов на Cr^{52} с возбуждением уровня 1,45 MeV (2^+)

Рис. 3. Угловое распределение неупруго рассеянных на Ni^{58} протонов с возбуждением уровня 1,45 MeV (2^+)

огласно одной из них, предполагается протекание процесса с образованием оставного ядра.

В этом случае, вообще говоря, угловое распределение ожидается сим-етричным относительно 90° [3]. Вторая точка зрения базируется на еории прямого взаимодействия. Упрощенный расчет показывает, что этом случае

$$\frac{d\sigma}{d\omega} \sim \sum_l |C_l j_l(qR)|^2, \qquad (1)$$

де C_l — константа; $l\hbar$ — орбитальный угловой момент, переданный дру при столкновении; R — радиус ядра; $q = |k_i - k_f|$ — изменение мпульса протона в процессе рассеяния.

Анализ угловых распределений при неупругом рассеянии на Cr^{52} и i^{58} показывает, что при энергии порядка 7 MeV неупругое рассеяние роисходит, в основном, с образованием составного ядра.

В работе [4] при рассеянии протонов с энергией 14,1 MeV на ядре r^{52} с возбуждением уровня 1,45 MeV наблюдалась заметная асимметрия угловом распределении относительно 90°. В этом случае угловое распреде-ение интерпретировали при помощи формулы (1), полагая $l=2$ и $R=6{,}35 \cdot 10^{-13}$ см. На рис. 2 пунктиром показана кривая, вычисленная по указанной ормуле для нашего случая с теми же параметрами, что и в работе [4]. Однако в нашем случае согласия этой кривой с опытом не получается. Следует аметить, что более полные вычисления углового распределения для процесса прямого взаимодействия [5] показывают, что угловое распреде-ение имеет более сложную форму, чем это следует из формулы (1). Тем е менее, если в нашем случае и имеет место процесс прямого взаимодействия, то роль его, по-видимому, невелика.

Нами сделаны оценки дифференциального парциального сечения при еупругом рассеянии протонов, связанных с возбуждением следующих ровней: 1,45 MeV у Ni^{58}, 1,33 MeV у Ni^{60} и 1,17 MeV у Ni^{62}. Оценки были сделаны в области углов 140 ÷ 160°. В случае Ni^{62} получается величина, несколько бо́льшая (30 мбарн стер$^{-1}$), чем для двух более легких изотопо (20 мбарн стер$^{-1}$ для Ni^{60} и 10 мбарн стер$^{-1}$ для Ni^{58}). При этом величин сечения для Ni^{60} могла получиться несколько завышенной.

В заключение авторы выражают благодарность коллективу Циклотронной лаборатории, обеспечившему выполнение настоящей работы.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Пучеров Н. Н., Укр. фіз. ж., 4, 313 (1959).
2. Вальтер А. К., Залюбовский И. И., Ключарев А. П., Пасечник М. В., Пучеров Н. Н., Чирко В. И., Ж. экспер. и теор. физ., 38, 1419 (1960).
3. Wolfenstein L., Phys. Rev., 82, 690 (1951).
4. Kikuchi K., Kobayashi S., Matsuda K., J. Phys. Soc. Japan, 14, 121 (1959).
5. Livinson C. A., Banerjee M. K., Ann. Phys. (N.-Y.), 3, 67 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Ю. П. АНТУФЬЕВ, А. К. ВАЛЬТЕР, В. Ю. ГОНЧАР, Е. Г. КОПАНЕЦ,
А. Н. ЛЬВОВ и С. П. ЦЫТКО

ИССЛЕДОВАНИЕ УРОВНЕЙ ЯДРА Cl^{35}

Введение

До последнего времени реакция $S^{34}(p,\gamma)Cl^{35}$ ($Q = 6{,}373$ MeV) не была изучена. Имеется лишь одно краткое сообщение [1] о том, что при бомбардировке протонами мишени, содержащей естественную смесь изотопов серы (S^{32}— 95%, S^{33}— 0,74%, S^{34}— 4,24%, S^{36}— 0,017%), наблюдалось множество плохо разрешенных γ-резонансов, из которых данной реакции, на основании отсутствия наведенной β-активности в мишени, были приписаны только пять резонансов. Положения этих резонансов были указаны при энергиях протонов $E_p = 1370$, 1610, 1690, 1800 и 1860 keV.

Однако в этой же работе [1] отмечалась возможность существования резонансов, обусловленных реакцией $S^{32}(p,\gamma)Cl^{33}$ ($Q = 2{,}285$ MeV), которые из-за короткого периода полураспада Cl^{33} ($T = 2{,}52$ сек) могли быть не отличимы от резонансов, обусловленных реакцией $S^{34}(p,\gamma)Cl^{35}$.

Наиболее полные данные о низколежащих уровнях Cl^{35} были получены в работе [2], где исследовалось неупругое рассеяние протонов на ядрах Cl^{35} и были установлены уровни этого ядра с энергиями возбуждения 1,221, 1,763, 2,645, 2,695, 3,006, (3,165), 4,058, 4,113, 4,174 MeV.

Сведения о четности первых двух низколежащих уровней Cl^{35} были получены в работе [3], где им приписана положительная четность на основании исследования позитронного распада Ar^{35}.

Этим в настоящее время исчерпываются все экспериментальные сведения об уровнях Cl^{35}.

Целью данной работы являлось дальнейшее изучение уровней и их квантовых характеристик ядра Cl^{35} при помощи реакции $S^{34}(p,\gamma)Cl^{35}$.

В работе измерялись функция возбуждения, спектры и угловые распределения γ-лучей для данной реакции.

Экспериментальный метод и результаты измерений

Функция возбуждения

Для исследования функции возбуждения реакции $S^{34}(p,\gamma)Cl^{35}$ использовались изотопные мишени S^{34} и моноэнергетический пучок протонов, ускоренных в электростатическом генераторе ФТИ АН УССР на 4 MeV [4]. Изотопные мишени S^{34} получались вбиванием ионов S^{34} в танталовые подложки непосредственно в электромагнитном сепараторе [5]. Мишени имели толщину, соответствующую полуширине резонансных максимумов 4—5 keV, для протонов с энергией 1,0 MeV и оказались весьма устойчивыми под пучком. Температура мишени при работе с пучком протонов поддерживалась равной 250°, и выход из нее не менялся в течение нескольких суток работы. Ток на мишень измерялся интегратором тока, чувствительность и линейность которого оставались постоянными в пределах 1% в течение всего периода измерений. Моноэнергетичность пучка протонов была выше чем 0,1%. Энергия протонов измерялась при помощи электростатического анализатора с точностью ± 0,05%.

Для регистрации γ-лучей использовался кристалл CsJ(Tl) размерами диаметром 3 × 2 см, который располагался на расстоянии 3 см от мишени

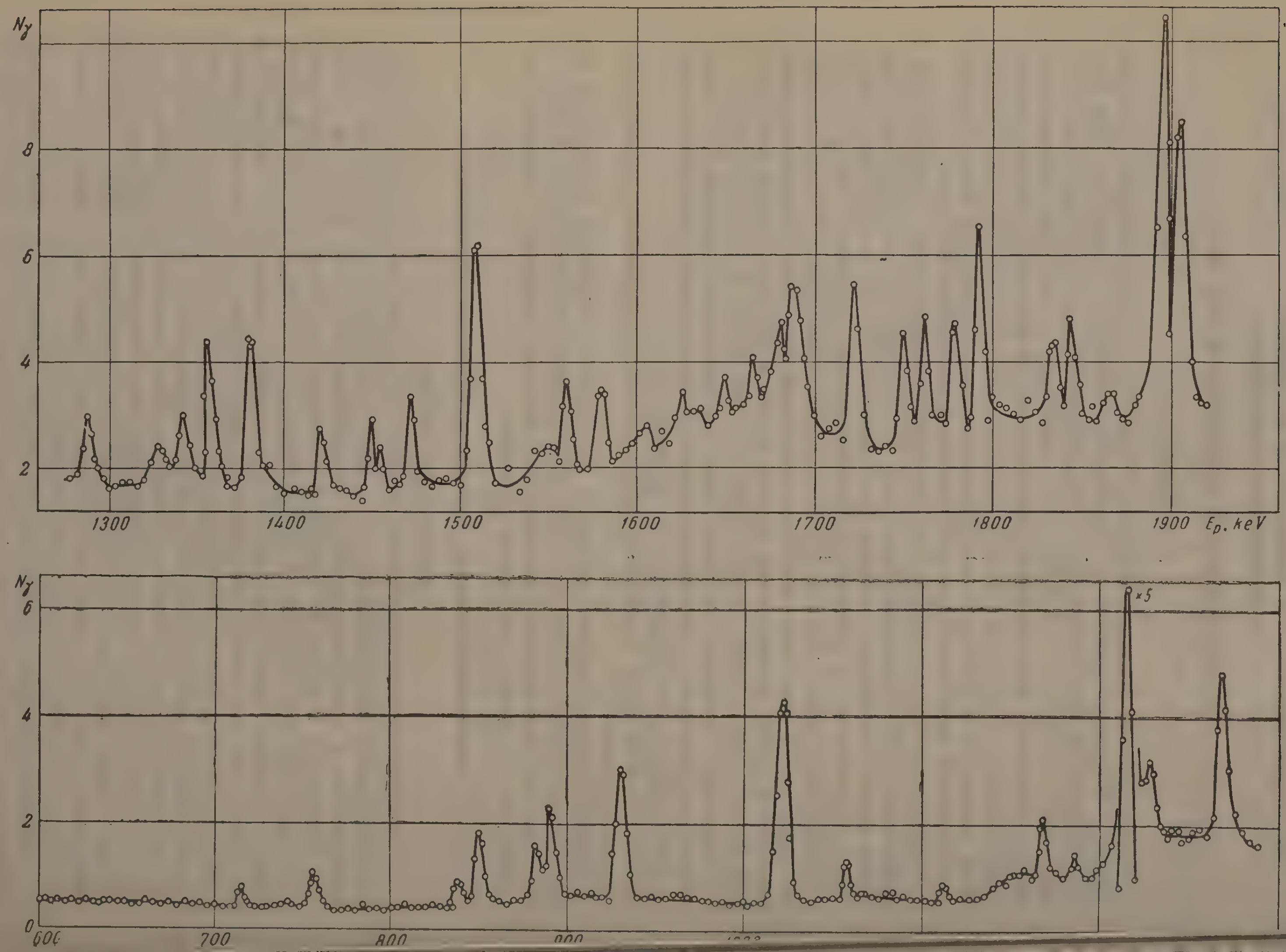


Рис. 1. Функция возбуждения реакции $S^{34}(p, \gamma)Cl^{35}$

под углом 60° по направлению к пучку протонов. При изучении функции возбуждения регистрировались γ-кванты, энергия которых превышала 1,5 MeV. Камера мишени имела окно, закрытое медной фольгой, толщиною 0,05 мм, через которое могли проходить позитроны из мишени. Напротив окна располагался тонкий кристалл CsJ(Tl) размерами диаметром 3 × 0,2 см, который фиксировал наличие в мишени наведенной β-активности. Измерения β-активности производились одновременно с измерением выхода γ-лучей из мишени. Результаты измерения функции возбуждения реакции $S^{34}(p,\gamma)Cl^{35}$ показаны на рис. 1. В интервале энергий 0,6÷1,9 MeV в спектре γ-лучей наблюдалось 44 узких резонанса. Ни в одном из наблюдаемых резонансов не было обнаружено наведенной активности, поэтому все наблюдаемые резонансы, по-видимому, могут быть приписаны только изучаемой реакции.

В таблице приведены значения энергии протонов, при которых наблюдались γ-резонансы, относительные интенсивности резонансных пиков, а также энергия возбужденных уровней ядра Cl^{35}. При определении энергий возбуждения значение Q для реакции $S^{34}(p,\gamma)Cl^{35}$ принималось равным 6,373 MeV согласно работе [6].

Наблюдаемая экспериментальная полуширина всех резонансных пиков, за исключением пиков при энергии протонов 1020, 1158, 1328, 1547 keV, равна 4—5 keV. Такая полуширина обусловлена, по-видимому, толщиной мишени и немоноэнергетичностью пучка протонов. Полуширины резонансов при энергии протонов 1020, 1158, 1328 и 1547 keV равны соответственно 8, 22, 9 и 20 keV.

Спектры и угловые распределения γ-лучей

Для изучения спектров и угловых распределений γ-лучей мы использовали однокристальный сцинтилляционный γ-спектрометр, описанный ранее в работах [7, 8]. Кристалл CsJ(Tl) размерами диаметром 3 × 2 см, с фотоумножителем ФЭУ-С мог поворачиваться вокруг центра мишени на углы в интервале 0÷150° вправо и влево по отношению к направлению пучка протонов. Импульсы от фотоумножителя усиливались и подавались на 50-канальный амплитудный анализатор.

Резонансные энергии протонов и характеристики уровней Cl^{35}, проявляющихся в реакции $S^{34}(p,\gamma)Cl^{35}$

№ п/п	E_p, keV	Энергия уровня, MeV	Относительная интенсивность резонансных пиков	№ п/п	E_p, keV	Энергия уровня, MeV	Относительная интенсивность резонансных пиков
1	715	7,067	0,6	23	1450	7,780	1,4
2	756	7,107	1,0	24	1455	7,785	0,5
3	838	7,180	0,7	25	1471	7,801	2
4	848	7,196	1,8	26	1510	7,836	5,5
5	881	7,228	1,4	27	1547	7,875	0,6
6	889	7,236	2,4	28	1559	7,886	2,1
7	928	7,274	3	29	1578	7,905	1,7
8	1020	7,363	4,5	30	1605	7,931	—
9	1057	7,399	0,9	31	1625	7,950	0,7
10	1112	7,452	0,3	32	1650	7,975	1
11	1158	7,497	0,5	33	1665	7,989	1,3
12	1166	7,505	1,3	34	1681	8,005	1,3
13	1184	7,522	0,6	35	1684	8,008	3,0
14	1214	7,551	4,3	36	1721	8,044	3,5
15	1227	7,564	1,4	37	1751	8,073	2,0
16	1267	7,60	4,0	38	1760	8,081	2,2
17	1286	7,621	1,6	39	1778	8,099	2,5
18	1328	7,662	0,8	40	1791	8,112	4,4
19	1341	7,675	1,4	41	1832	8,151	1,5
20	1355	7,688	3,1	42	1842	8,161	2,0
21	1378	7,711	3,4	43	1896	8,214	8,5
22	1418	7,749	1,5	44	1904	8,221	5,5

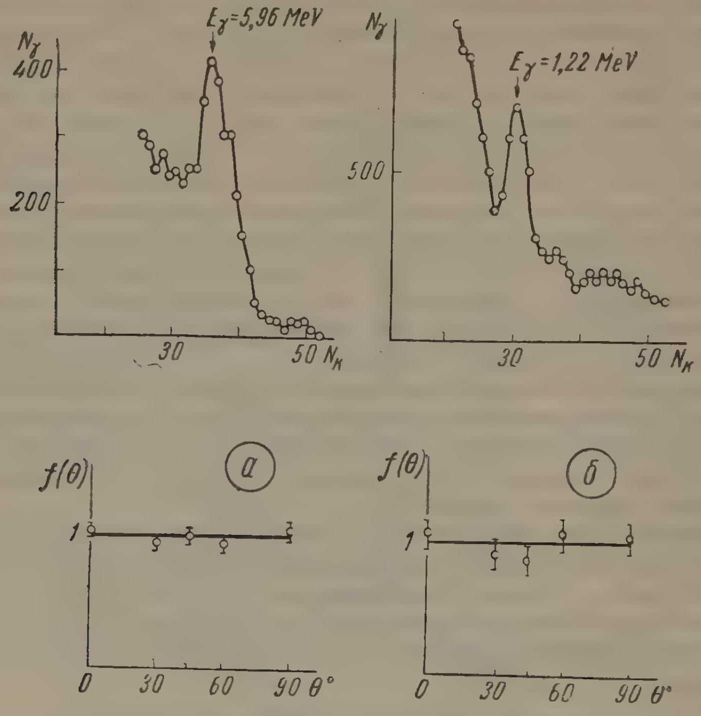


Рис. 2. Спектр γ-лучей и их угловое распределение для резонанса при $E_p = 848$ keV: *а* — угловое распределение γ-квантов с энергией 5,96 MeV; *б* — угловое распределение γ-квантов с энергией 1,22 MeV

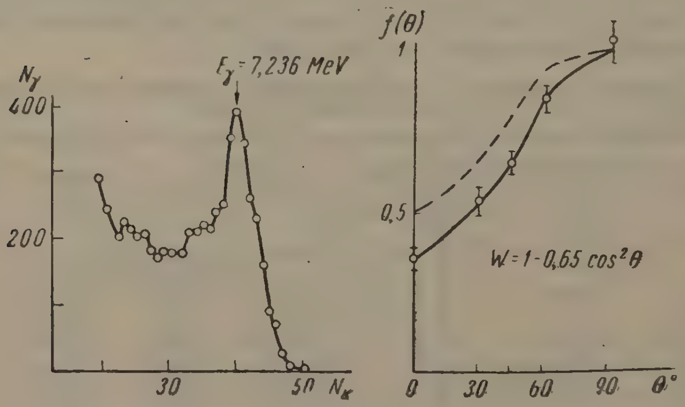


Рис. 3. Спектр γ-лучей и их угловое распределение для резонанса при $E_p = 890$ keV

Для получения угловых распределений изучались спектры под различными углами. Интенсивность γ-линии для каждого значения угла определялась из площади под пиком, соответствующим данной энергии γ-лучей. В качестве монитора γ-лучей при измерении угловых распределений служил аналогичный кристалл CsJ(Tl) с фотоумножителем ФЭУ-С, установленный неподвижно под углом 90° к пучку протонов.

Спектры γ-лучей и их угловые распределения для резонансных пиков изучались при энергии протонов 848, 881, 890, 929, 1020 и 1214 keV. Результаты измерений для трех энергий протонов показаны на рис. 2—4.

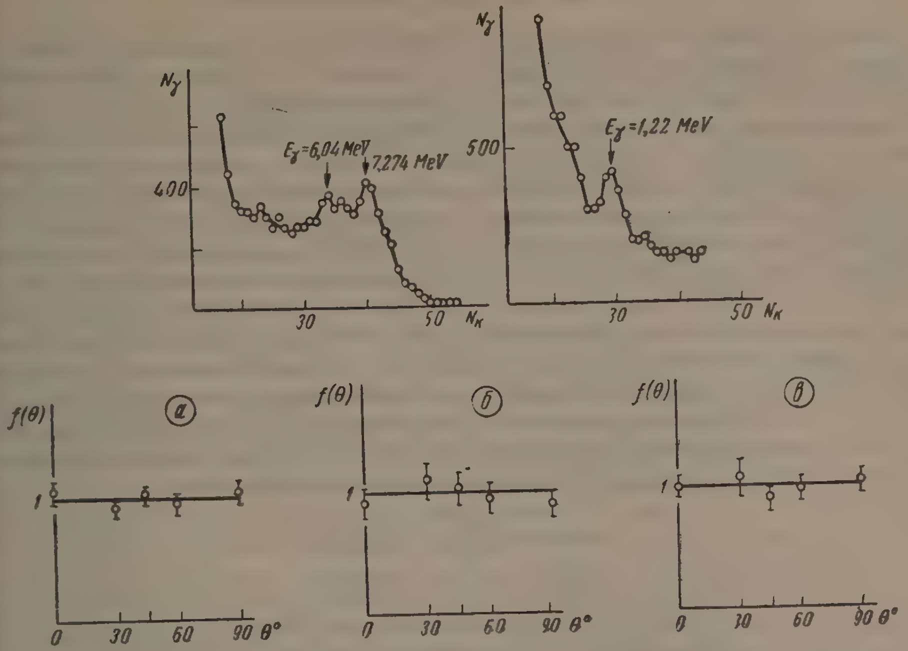


Рис. 4. Спектр γ-лучей и их угловое распределение для резонанса при $E_p = 929$ keV: *а* — угловое распределение γ-квантов с энергией 7,27 MeV; *б* — угловое распределение γ-квантов с энергией 6,04 MeV; *в* — угловое распределение γ-квантов с энергией 1,22 MeV

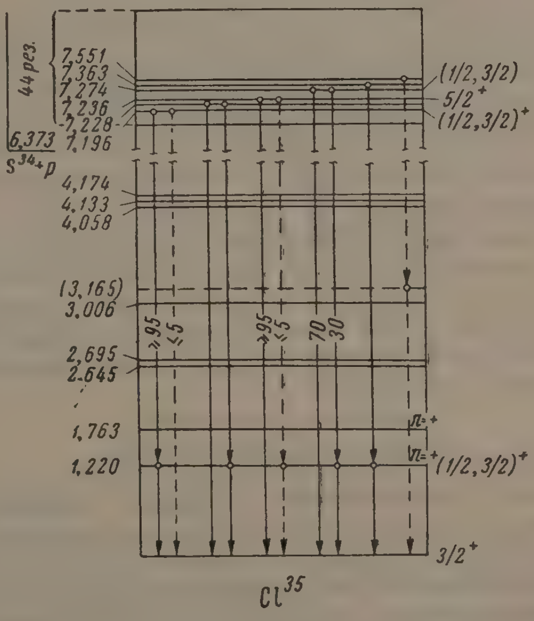

44 рез.
7,551
7,363
7,274
7,236
7,228
7,196
6,373
$S^{34}+p$
4,174
4,133
4,058
(3,165)
3,006
2,695
2,645
1,763
1,220
>95
<5
>95
<5
70
30
(1/2,3/2)
5/2+
(1/2,3/2)+
π=+
π=+
(1/2,3/2)+
3/2+
Cl^{35}

Рис. 5. Схема переходов в Cl^{35}

Анализ полученных спектров и угловых распределений позволил сделать некоторые выводы о значениях спина и четности резонансных и первого низколежащего уровня ядра Cl^{35}, а также о схеме γ-переходов между этими уровнями. Предлагаемая схема γ-переходов представлена на рис. 5.

Резонанс при $E_p = 848$ keV

Этому резонансу соответствует уровень Cl^{35} с энергией 7,196 MeV, которого происходит γ-переход на уровень 1,22 MeV с вероятносты $\geqslant 95\%$ и на основное состояние Cl^{35} с вероятностью не более 5%. Угловы распределения для γ-переходов с энергиями 5,96 и 1,22 MeV, находящихся в каскаде, являются изотропными. Такие угловые распределени γ-лучей, а также соотношение интенсивностей для прямого и каскадног переходов находятся в согласии с предположением, что уровни 1,22 7,196 MeV имеют спин и четность 1/2+. Значение спина 1/2 для первог возбужденного состояния ядра Cl^{35} предсказыват оболочечная модель Такое же значение спина следует также из сравнения ядер S^{33} и Cl^{33} имеющих аналогичную конфигурацию нуклонов в незамкнутой оболочке. Другие значения спинов и четностей также возможны, но требую дополнительных предположений. Так, например, возможны значени спинов обоих уровней, равные 3/2, но тогда для объяснения изотропног углового распределения надо еще предположить, что переход с уровн 7,196 на уровень 1,22 должен быть чисто квадрупольным.

Резонанс при $E_p = 890$ keV

Этому резонансу соответствует уровень Cl^{35} с энергией возбуждени 7,236 MeV. В спектре имеется одна интенсивная линия с энергией γ-квантов 7,236 MeV, что соответствует переходу в основное состояние. Анали спектра γ-лучей под различными углами показал, что с резонансного уровня 7,236 MeV идет также очень слабый (не более 5%) переход на уровен 1,22 MeV. Угловое распределение определено для перехода в основно состояние и имеет вид:

$$W(\theta) = 1 - (0{,}65 \pm 0{,}03)\cos^2\theta.$$

Сравнение полученного углового распределения с вычисленным показывает, что спин уровня 7,236 MeV равен 5/2. Отклонение экспериментального значения коэффициента при $\cos^2\theta$ от вычисленного, равног —0,5, может быть объяснено, если предположить, что переход не является чисто дипольным, а имеет небольшую примесь квадрупольного излучения с отношением амплитуд $\frac{E2}{M1} = -0{,}10$. Это позволяет сделат предположение, что переход с уровня 7,236 MeV в основное состояние со спином и четностью 3/2+ должен происходить без изменения четности, т. е. уровень 7,236 MeV имеет спин и четность, равные 5/2+ Такие значения спина и четности не противоречат также тому факту, чт с резонансного уровня 7,236 MeV на уровень 1,22 MeV (имеющий, по-видимому, спин 1/2+) наблюдается переход с малой вероятностью, так ка этот переход может быть типа $E2$.

Резонанс при $E_p = 929$ keV

Этому резонансу соответствует уровень с энергией возбуждения 7,274 MeV, с которого происходит переход на основное состояние с вероятностью ~70% и на уровень 1,22 MeV (~30%). Экспериментальные угловые распределения для прямого и двух γ-переходов, следующих в каскаде, являются изотропными. Как и в случае резонанса при $E_p = 848$ keV, можно предположить, что значение спина резонансного уровня 7,274 MeV равно 1/2. Существенное отличие в соотношении интенсивностей переходов на основное и первое возбужденное состояние для двух резонансных уровней 7,196 и 7,274 MeV, имеющих одинаковое значение спинов, равное 1/2, можно было бы объяснить, предположив различие в природе этих уровней. Однако для разъяснения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Резонансы при $E_p = 881$, 1020 и 1214 keV

Нами произведено предварительное измерение спектров и угловой асимметрии γ-лучей для этих трех резонансов. Спектр γ-лучей резонанса при $E_p = 881$ keV подобен спектру γ-лучей для резонанса при $E_p = 929$ keV, т. е. имеются сравнимые по интенсивности γ-переходы как в основное состояние, так и на уровень 1,22 MeV. Однако в отличие от резонанса при $E_p = 929$ keV в угловом распределении γ-лучей здесь наблюдается заметная асимметрия. Предварительное изучение угловой асимметрии для перехода с резонансного уровня 7,228 MeV на основное состояние указывает на то, что этот резонансный уровень может иметь спин, равный 3/2.

Спектр γ-лучей резонанса при $E_p = 1020$ keV аналогичен спектру резонанса при $E_p = 848$ keV, т. е. почти с вероятностью 100% идет распад каскадным образом через первый возбужденный уровень ядра Cl^{35}. Асимметрии в угловом распределении γ-лучей не наблюдалось.

Резонанс при $E_p = 1214$ keV отличается от всех остальных резонансов своей большой интенсивностью, а также характером спектра γ-лучей. Это вызывает у нас сомнение в принадлежности этого резонанса реакции $S^{34}(p, \gamma)Cl^{35}$. Однако имеется ряд фактов, которые подтверждают, что этот резонанс обусловлен именно этой реакцией. Так, например, резонанс при $E_p = 1214$ keV наблюдается при использовании мишени ZnS с естественным содержанием изотопа S^{34} (4,24 %) и соответственно увеличивает свою интенсивность при использовании изотопной мишени, содержащей почти 100% S^{34}. При этом резонансе в мишени не наблюдается наведенной β-активности. В спектре γ-лучей присутствуют две γ-линии с энергиями $E_\gamma = 4{,}37$ и 3,24 MeV.

Для объяснения схемы распада с этого уровня, резко отличающейся от схемы распада для соседних резонансных уровней, можно предположить, что резонансный уровень с энергией возбуждения 7,551 MeV имеет высокое значение спина, и поэтому переходы на низколежащие уровни с малыми значениями спинов запрещены. Однако это противоречит большой интенсивности этого резонанса. Намеченные нами дальнейшие исследования угловых распределений и корреляции каскадных γ-переходов, по-видимому, смогут прояснить вопрос о природе этого уровня.

Авторы выражают благодарность М. И. Гусевой за приготовление изотопных мишеней S^{34}, А. А. Цыгикало, Ю. А. Харченко, а также персоналу электростатического генератора за хорошую работу ускорителя при проведении наших экспериментов.

Харьковский
физико-технический институт
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Hauscome T. D., Malich C. W., Phys. Rev., **82**, 304 (A) (1951).
2. Endt P. M., Paris C. H., Sperduto A., Buechner W. W., Phys. Rev., **103**, 961 (1956).
3. Kistner O. C., Schwarzschild A., Rustad B. M., Phys. Rev., **104**, 154 (1956).
4. Вальтер А. К., Цыгикало А. А., ПТЭ, № 4, 3 (1957).
5. Гусева М. И., ПТЭ, № 5, 112 (1957).
6. Endt P. M., Braams C. M., Rev. Mod. Phys., **29**, 683 (1957).
7. Вальтер А. К., Гончар В. Ю., Львов А. Н., Цытко С. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 228 (1959).
8. Вальтер А. К., Гончар В. Ю., Львов А. Н., Цытко С. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 835 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. К. ВАЛЬТЕР, А. С. ДЕЙНЕКО, П. В. СОРОКИН и А. Я. ТАРАНОВ

УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ПРОТОНОВ ЯДРАМИ Ne^{20}

Об изучении уровней ядра Na^{21} при помощи упругого рассеяния $p—Ne^{20}$ имеются краткие сообщения [1,2]. В этих заметках приведены лишь положение уровней, проявляющихся при энергиях протонов $0{,}4 \div 4$ MeV, и конечный результат фазового анализа: ширины, спины и четности уровней. Указано также, что уровни, для которых определены спины и четности, имеют протонную ширину $\Gamma_p > 0{,}7\,\Gamma$.

Отсутствие экспериментальных данных о сечении рассеяния $p—Ne^{20}$ и сравнения этих данных с расчетами при указаных предположениях о спинах, четностях и ширинах уровней не позволяет оценить достоверность полученных результатов. Поэтому представляет интерес провести исследование сечения упругого рассеяния $p — Ne^{20}$ для проверки данных [1, 2].

Методика и результаты измерений

Измерение сечения упругого рассеяния $p—Ne^{20}$ производилось при помощи прибора, описанного в работе [3]. В качестве мишени использовался газообразный неон естественного изотопического состава (90,5% Ne^{20}) при давлении 5 мм рт. ст. Немоноэнергичность падающего на мишень пучка протонов составляла ± 8 keV. Она обусловливалась, в основном, страгглингом в потерях энергии протона при прохождении через входное окошко камеры рассеяния.

Сечение рассеяния $p—Ne^{20}$ измерялось под углами 55, 90, 125, 141 и 151° в с. ц. м. в интервале энергий протонов $1{,}6 \div 3{,}4$ MeV. Полученные результаты приведены на рис. 1 и 2. Из этих рисунков видно, что в сечении упругого рассеяния $p—Ne^{20}$ наблюдается пять хорошо выраженных резонансов. Энергии протонов, при которых наблюдаются эти резонансы, соответствующие энергии уровней ядра Na^{21} и их ширины приведены в таблице.

Резонансные энергии протонов и характеристики уровней Na^{21}

E_p, MeV	Энергия уровня ядра Na^{21}, MeV	Ширина уровня Г, keV		Спин и четность	$\frac{\Gamma_p}{\Gamma}$	Приведенная ширина γ^2, MeV см
		по нашим данным	по данным [2]			
1,81	4,18	121	180	$3/2^-$		$1{,}4\cdot10^{-13}$
1,96	4,32	17	6	$5/2^+$	0,25	$0{,}8\cdot10^{-13}$
2,15	4,50	27	17	$3/2^+$	0,84	$0{,}9\cdot10^{-13}$
2,69	5,02					
3,18	5,48	80	110	$1/2^+$		$0{,}2\cdot10^{-13}$

Небольшие аномалии на кривых рис. 2, по-видимому, связаны с резонансным рассеянием протонов ядрами Ne^{22}, содержание которых в мишени составляло 9,2%.

Обсуждение результатов

Фазовый анализ экспериментальных данных проводился методом, описанным в [4, 5]. Полученные при этом сведения о спинах и четностях приведены в таблице. Резонанс при $E_p = 2{,}69$ MeV проанализировать не удалось, так как он связан, по-видимому, более чем с одним уровнем.

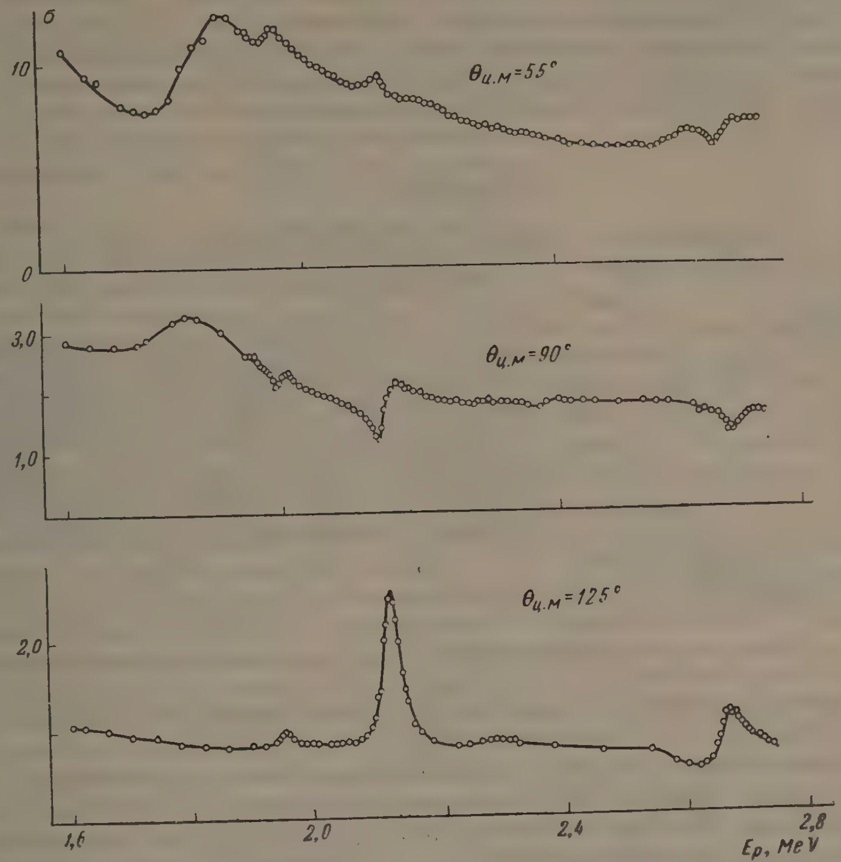


Рис. 1. Сечение упругого рассеяния p — Ne^{20} в единицах 10^{-25} см²/стер под углами: 55, 90 и 125° в с. ц. м.

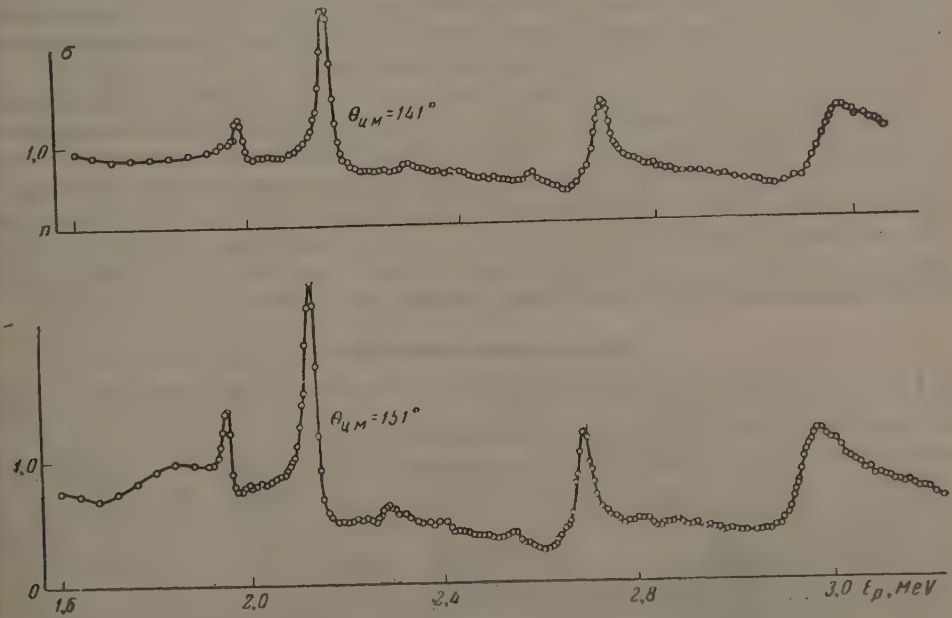


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но при углах рассеяния 141 и 151°

Определенные в настоящей работе положение, спины и четности уровней ядра Na^{21} хорошо согласуются с данными работы [2]. Имеется существенное различие в значениях ширин уровней, соответствующих узким резонансам. Для сравнения в таблице приведены ширины, полученные в работе [2]. Так как энергетическое разрешение в нашем опыте было относительно невысоким ($\pm$ 8 keV), то измеренные нами ширины могут оказаться завышенными.

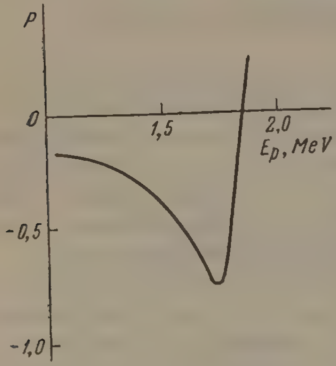


Рис. 3. Поляризация протонов, рассеянных ядрами Ne^{20}, под углом 90°

Как видно из рис. 1, резонансы при $E_p = 1{,}95$ и 2,15 MeV под углом 125° имеют симметричную форму. В работе [6] показано, что для таких резонансов можно определить величину Γ_p^2/Γ, если воспользоваться выражением интеграла резонансного рассеяния. При этом результат не будет зависеть от энергетического разрешения. Для случая рассеяния протонов на ядрах со спином 0 площадь R_s под симметричным резонансом связана с величиной Γ_p^2/Γ отношением:

$$R_s = \frac{\pi \lambda\!\!\!^{-2}}{4\sigma_{\text{пот}}} \cdot \frac{\Gamma_p^2}{\Gamma} H, \qquad (1)$$

где $\lambda\!\!\!^{-}$ — длина волны налетающего протона; $\sigma_{\text{пот}}$ — сечение нерезонансного рассеяния; H выражается $H = \sum_L Z^2 (lJlJ;\ {}^1/_2 L)\, P_L(\cos\theta)$ (здесь l — орбитальный момент протона; J — спин уровня; θ — угол рассеяния).

Определив площади под резонансными кривыми и воспользовавшись соотношением (1), мы получили для резонанса при $E_p = 1{,}95$ MeV $\Gamma_p^2/\Gamma = 1 \pm 0{,}2$; для резонанса при $E_p = 2{,}15$ MeV $\Gamma_p/\Gamma = 18 \pm 0{,}2$. Отсюда легко установить нижний предел для полных ширин этих уровней: для первого $\Gamma \geqslant 1$ keV, для второго $\Gamma \geqslant 18$ keV.

Воспользовавшись значениями Γ, полученными в настоящей работе, мы определили отношения Γ_p/Γ. Результат приведен в таблице.

Большая ширина уровня 4,18 MeV и спин и четность $3/2^-$ дают основание предполагать, что рассеянные ядром Ne^{21} протоны будут поляризованы в довольно широком интервале энергий около $E_p = 1{,}8$ MeV.

Используя результаты фазового анализа и формулы [7], мы вычислили зависимость поляризации протонов, рассеянных под углом 90°, от энергии. Результаты показаны на рис. 3. Вычисления проведены в интервале энергий протонов 1 ÷ 1,8 MeV. При больших энергиях необходимо учитывать влияние резонансов 1,96 и 2,15 MeV. Как следует из рис. 3, поляризация протонов относительно плавно меняется с энергией и достигает 70%. Упругое рассеяние на ядрах Ne^{20} может быть использовано для определения поляризации протонов с энергией 1 ÷ 1,8 MeV.

Цитированная литература

1. Heaberli W., Galonsky A., Goldberg E., Dauglas R., Phys. Rev. A, **91**, 438 (1953).
2. Heaberli W., Phys. Rev. A, **99**, 640 (1955).
3. Вальтер А. К., Дейнеко А. С., Малахов И. Я., Сорокин П. В., Таранов А. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 839 (1959).
4. Laubenstain R. A., Laubenstain M. I. W., Phys. Rev., **84**, 18 (1951).
5. Вальтер А. К., Малахов И. Я., Сорокин П. В., Таранов А. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 871 (1958).
6. Smith Ph. B., Physica, **24**, 1089 (1958).
7. Сорокин П. В., Вальтер А. К., Малахов И. Я., Таранов А. Я., Ж. экспер. и теор. физ., **35**, 1386 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. П. КЛЮЧАРЕВ

УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ПРОТОНОВ АТОМНЫМИ ЯДРАМИ

Проведенное за последние годы в различных лабораториях интенсивное изучение упругого рассеяния протонов атомными ядрами в области средних энергий позволило установить ряд закономерностей, представляющих значительный интерес. Прежде всего было установлено, что при энергиях протонов выше потенциального барьера рассеяние имеет дифракционный характер, а положение экстремумов в дифференциальном сечении в зависимости от угла рассеяния определяется при заданной энергии массовым числом рассеивателя и с увеличением энергии смещается в сторону меньших углов [1, 2].

В рамках современной оптической модели величина дифференциального сечения удовлетворительно согласуется с экспериментально найденной в значительном интервале углов и энергий [3, 4].

Исследования рассеяния протонов на ядрах среднего атомного веса при энергиях ниже потенциального барьера показали, что качественный ход отношения угловой зависимости дифференциального сечения, найденного экспериментально, к сечению кулоновского рассеяния — $\sigma(\theta)/\sigma_{\text{Rh}}(\theta)$ (θ — угол наблюдения) — разный для ядер некоторых соседних элементов [5]. С ростом энергии протонов эта разница постепенно исчезает. Большинство этих исследований проводилось на мишенях естественного изотопного состава. Поэтому полученные сечения являлись усредненным результатом по сечениям изотопных ядер, входивших в состав мишени.

Очевидно, что детальная картина рассеяния протонов атомными ядрами может быть получена путем изучения этого явления на разделенных изотопах. Впервые изучение рассеяния протонов на разделенных изотопах было предпринято в Физико-техническом институте АН УССР (Харьков). Теперь эта работа продолжается совместно с Институтом физики АН УССР (Киев).

До настоящего времени нами проведено изучение углового распределения упруго рассеянных протонов на следующих разделенных изотопах: а) при энергии протонов 5,45 и 6,8 MeV: Cr^{52}, Cr^{53}, Co^{59}, Ni^{58}, Ni^{60}, Ni^{62}, Cu^{63} и Cu^{65} [6, 7, 8]; б) при энергии 19,6 MeV: Li^{6}, Li^{7}, Co^{59}, Cu^{63}, Cu^{65}, Ge^{73}, Ge^{74}, Cd^{111}, Cd^{113}, Cd^{116}, Sn^{116}, Sn^{117}, Sn^{118}, Sn^{119}, Sn^{120}, Sn^{122}, Sn^{124}, Pb^{207}, Pb^{208}, Bi^{209} и U^{238} [9].

Источниками быстрых протонов являлись линейные ускорители на 5,5 и 19,6 MeV и циклотрон на 6,8 MeV.

Рассеянные мишенью протоны регистрировались под разными углами сцинтилляционным спектрометром или ядерными фотоэмульсиями. Подробное описание методики этих экспериментов дано в работах [7, 10].

Для получения мишеней в виде тонких фольг были использованы три метода: электролитический, испарение в вакууме и термодиссоциация в вакууме. Специфика этих методов в применении к получению тонких фольг из малого количества изотопного «сырья» описана в работе [11].

Использованные в этих работах методы регистрации рассеянных протонов и толщины мишеней позволяли в большинстве измерений надежно регистрировать упруго рассеянные протоны, дискриминируя протоны, рассеянные неупруго. Исключение составил Cr^{53} при измерениях на энергии

6,8 MeV (см. ниже). Относительная ошибка в измерении сечений упруго рассеянных протонов не превышала 3%.

Здесь мы не будем подробно рассматривать результаты изучения рассеяния протонов с энергией 19,6 MeV — они опубликованы [9]. Отметим только два факта. На рис. 1 показано рассеяние протонов на изотопах кадмия 111, 113 и 116. Картина дифракционного рассеяния для всех трех изотопов одинакова, если не считать небольшого смещения экстремумов в зависимости от массового числа. Однако Cd^{111} имеет пять энергетических уровней до 600 keV, Cd^{113}— четыре уровня, Cd^{116}— один уровень.

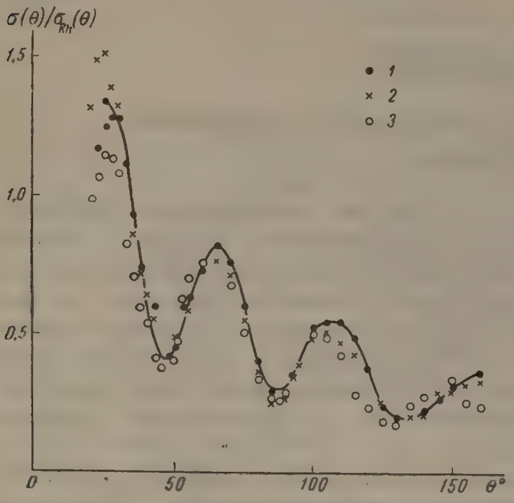


Рис. 1

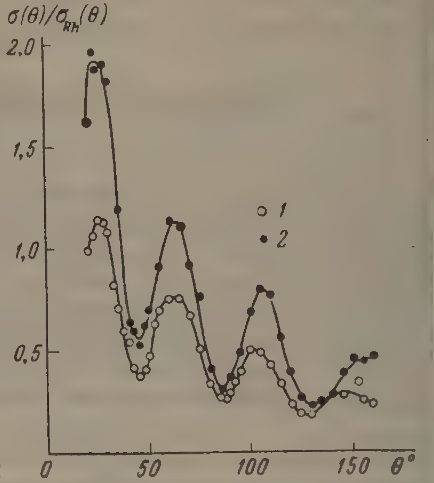


Рис. 2

Рис. 1. Угловая зависимость отношения сечения упругого рассеяния протонов к сечению кулоновского рассеяния для изотопов кадмия при энергии 19,6 MeV.; θ — в лабораторной системе координат; *1* — Cd^{111}, *2* — Cd^{114}, *3* — Cd^{116}

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для Cd^{116} (*1*) и Sn^{116} (*2*)

Неупруго рассеянные протоны, обусловленные наличием этих уровней, не могли быть дискриминированы в условиях нашего эксперимента. Тот факт, что дифракционная картина наблюдается и в области больших углов, свидетельствует о том, что неупругое рассеяние на изотопах кадмия при этих энергиях идет прямым взаимодействием, при котором вклад неупруго рассеянных протонов, по сравнению с рассеянными упруго, в области больших углов относительно мал.

На рис. 2 показана угловая зависимость для рассеяния протонов на $_{48}Cd^{116}$ и $_{50}Sn^{116}$. Оба ядра четно-четные с одинаковым атомным числом. Положение максимумов и минимумов у обоих кривых одинаково. Однако абсолютное значение $\sigma(\theta)/\sigma_{Rh}(\theta)$ для одного ядра примерно вдвое больше, чем для другого. Замена двух нейтронов на два протона приводит к значительному изменению в амплитуде рассеяния, тогда как изменение на те же две единицы числа нейтронов не вызывает заметных изменений.

Сводные данные по угловой зависимости отношения измеренного дифференциального сечения упруго рассеянных протонов к сечению рассеяния в кулоновском поле ядра для всех исследованных нами изотопных мишеней (в области энергий ниже или вблизи потенциального барьера) приведены на рис. 3.

Отметим, что угловое распределение для Cr^{53} при энергии 6,8 MeV под большими углами дано двумя кривыми: верхняя получена непосредственными измерениями, нижняя учитывает поправки на угловое распределение неупруго рассеянных протонов с возбуждением уровней ядра мишени 970 и 540 keV. Данные по неупругому рассеянию были получены нами при энергии 5,4 MeV. Нужно полагать, что качественный ход кривой для неупругого рассеяния при энергии 6,8 MeV будет таким же, как и при энергии 5,4 MeV. Это предположение не противоречит данным по неупругому рассеянию протонов с энергией 6,8 MeV на Cr^{53}, с возбуждением уровня 970 keV, а также на близких ядрах [12]. Прямой процесс при этих энергиях не наблюдается.

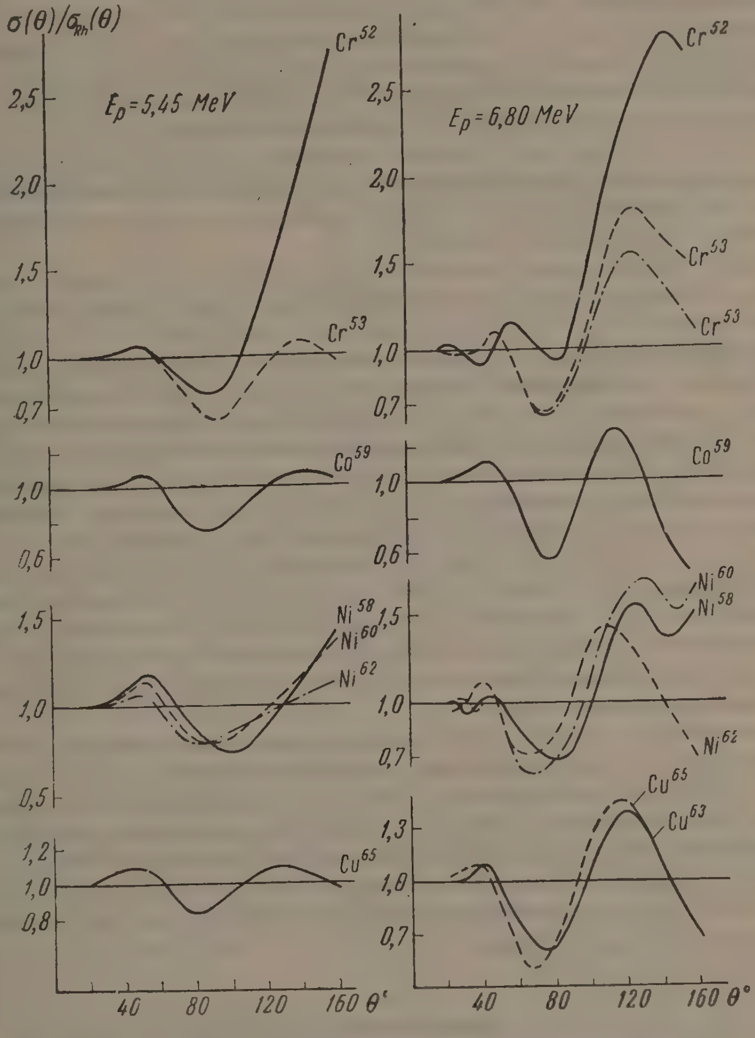


Рис. 3. Угловая зависимость отношения сечения упругого рассеяния протонов к сечению кулоновского рассеяния при энергии 5,45 и 6,8 MeV. θ — в системе центра инерции

Анализируя картину упругого рассеяния протонов, представленную на рис. 3, прежде всего можно сделать такой вывод: при энергии 5,45 MeV имеется качественное и количественное различие в ходе угловой зависимости $\sigma(\theta)/\sigma_{Rh}(\theta)$ в области больших углов для четно-четных ядер (Cr^{52}, Ni^{58}, Ni^{60} и Ni^{62}) и ядер нечетно-четных (Co^{59}, Cu^{65}). У ядер нечетно-четных и четно-нечетных (Cr^{53}, Co^{59}, Cu^{65}) наблюдается аналогичный ход этой зависимости. Таким образом, изменение числа нуклонов в ядре на единицу качественно изменяет ход углового распределения в рассеянии протонов при энергиях ниже потенциального барьера.

Количественное различие наблюдается при этих энергиях и у четно-четных ядер, как это имеет место в случае рассеяния на изотопах никеля. Результаты, полученные при энергиях 6,8 MeV, с одной стороны, подчеркивают это различие, с другой — обнаруживают тенденцию к его сглаживанию. В ходе угловой зависимости для четно-четных ядер появляется второй максимум в области больших углов. При увеличении энергии выше потенциального барьера картина рассеяния постепенно становится качественно одинаковой как для четно-четных, так и для четно-нечетных и нечетно-четных ядер — наблюдается дифракционное рассеяние. Различие остается в абсолютном значении величины $\sigma(\theta)/\sigma_{\mathrm{Rh}}(\theta)$. Наиболее показательны здесь данные, полученные на изотопах хрома. Cr^{53} имеет один лишний нейтрон сверх замкнутой нейтронной оболочки «28», по сравнению с Cr^{52}. Этот нейтрон слабо связан: энергия связи его равна 7 MeV, тогда как энергия связи последнего нейтрона в ядре Cr^{52} составляет 11 Mev. Можно предположить, что этот нечетный нейтрон в значительной степени «размывает» поверхность ядра Cr^{53}.

Так как кулоновский потенциал для обоих ядер можно считать одинаковым, время пребывания налетающего протона в сфере действия ядерных сил для ядра Cr^{52} будет меньше, чем для ядра Cr^{53}. В связи с этим и вероятность поглощения в последнем случае будет больше. Аналогичные рассуждения, по-видимому, можно перенести и на ядра нечетно-четные (Co, Cu), у которых поверхность может быть «размыта» за счет нечетного протона по сравнению с соседними четно-четными ядрами (Fe, Ni).

Видимо, с этой точки зрения можно рассматривать и изменение сечения рассеяния под большими углами у изотопов никеля, которое заметно падает по мере добавления следующей пары нейтронов.

Следует отметить, что если рассматривать четно-четные ядра изотопов как сферические, то у Ni^{58} и Ni^{60} заполняется подоболочка по нейтронам $3p_{3/2}$, тогда как у Ni^{62} начинает заполняться подоболочка $4f_{7/2}$. Это может повести к большему «размытию» ядерной поверхности у последнего ядра и к большему поглощению падающих протонов под большими углами по сравнению с первыми двумя.

С увеличением энергии налетающих частиц влияние ядерной поверхности на процесс взаимодействия протонов с ядрами уменьшается и различие постепенно сглаживается. При энергиях выше потенциального барьера, как уже отмечалось, картина рассеяния постепенно переходит в дифракционную. Однако и в этом случае дифференциальное сечение зависит от деталей ядерной структуры, примером чего могут служить результаты по угловому распределению рассеянных протонов на Cd^{116} и Sn^{116}.

Физико-технический институт
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Ахиезер А. И., Померанчук И. Я., Успехи физ. наук, **39**, 153 (1949).
2. Kinsey B. B., Stone T., Phys. Rev., **103**, 975 (1956).
3. Glassgold A. E., Cheston W. B., Stein M. L., Schuldt S. B., Erickson G. W., Phys. Rev., **106**, 1207 (1957).
4. Glassgold A. E., Kellog P. J., Phys. Rev., **107**, 1372 (1957).
5. Bromly D. A., Wall N. S., Phys. Rev., **102**, 1560 (1956).
6. Ключарев А. П., Руткевич Н. Я., ЖЭТФ, 38, 285 (1960).
7. Руткевич Н. Я., Головня В. Я., Вальтер А. К., Ключарев А. П., ДАН СССР, **130**, 1008 (1960).
8. Вальтер А. К., Залюбовский И. И., Ключарев А. П., Пасечник М. В., Пучеров Н. Н., Чирко В. И., ЖЭТФ, 38, 1419 (1960).
9. Ванециан Р. А., Ключарев А. П., Федченко Е. Д., Атомная энергия, **6**, 661 (1959).
10. Ванециан Р. А., Федченко Е. Д., ЖЭТФ, **30**, 577 (1956).
11. Бондарь А. Д., Емлянинов А. С., Ключарев А. П., Лишенко Л. Г., Медяник В. Н., Николайчук А. Д., Шалаева О. Е., X Всес. совещание по ядерной спектроскопии, Москва, январь, 1960.
12. Пучеров Н. Н., Диссертация.— Ин-т физики АН УССР, Киев, 1959.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. К. ВАЛЬТЕР, Ю. П. АНТУФЬЕВ, В. Ю. ГОНЧАР, А. Н. ЛЬВОВ,
Е. Г. КОПАНЕЦ и С. П. ЦЫТКО

ИССЛЕДОВАНИЕ УРОВНЕЙ K^{41} ПРИ ПОМОЩИ РЕАКЦИИ Ar^{40} (p, γ) K^{41}

Введение

Ядро K^{41}, содержащее 19 протонов и 22 нейтрона, имеет конфигурацию основного состояния $(\pi d_{3/2})^3$ $(\nu f_{7/2})^2$, а спин и четность $3/2^+$. Возбужденные состояния этого ядра изучены очень плохо.

Согласно модели оболочек можно было ожидать одночастичный уровень возбуждения со спином и четностью $7/2^-$, что соответствует переходу последнего непарного протона с уровня $d_{3/2}$ на уровень $f_{7/2}$. Такой уровень с энергией возбуждения 1,29 MeV действительно был найден при изучении β-распада Ar^{41} в работах [1, 2].

При изучении реакции Ar^{40} (d, n) K^{41} ($Q = 5{,}62$ MeV) были обнаружены [1, 3] уровни K^{41} с энергиями возбуждения 1,34; 3,1 и 4,4 MeV.

Изучение реакции K^{40} (n, γ) K^{41} ($Q = 10{,}109$ MeV) в работе [4] позволило указать на возможность существования еще двух уровней возбуждения в K^{41} с энергиями 1,66 и 0,72 MeV. Однако существование этих двух уровней установлено было ненадежно.

Сведения о высоколежащих резонансных уровнях K^{41} получались при изучении реакций Ar^{40} (p, γ) K^{41} ($Q = 7{,}84$ MeV) [1, 5] и K^{40} (n, γ) K^{41}. В первой из указанных реакций наблюдались пять резонансов при энергиях протонов $E_p = 900$, 1050, 1080, 1100 и 1235 keV. Во второй — наблюдался один уровень с энергией возбуждения 10,109 MeV, соответствующей энергии связи прилипающего нейтрона.

Все перечисленные выше сведения об уровнях K^{41} собраны в обзоре Эндта и Браамса [1].

Кроме этих сведений, недавно в работе [6] при изучении дифференциального поперечного сечения упругого рассеяния протонов на Ar^{40} были обнаружены резонансы при энергиях протонов 1,90 и 2,48 MeV. Положения этих двух резонансов были уточнены в работе [7] и уровню K^{41} с энергией возбуждения 9,66 MeV ($E_p = 1{,}86$ MeV) был приписан спин и четность $1/2^-$ или $3/2^-$, а уровню 10,23 MeV ($E_p = 2{,}45$ MeV) — спин и четность $1/2^+$.

В настоящей работе для дальнейшего изучения уровней ядра K^{41} использовалась реакция Ar^{40} (p, γ) K^{41}, так как исследование этой реакции давало возможность изучать как высоколежащие резонансные уровни составного ядра K^{41}, так и низколежащие уровни этого ядра и их квантовые характеристики.

Аппаратура и методика измерений

Для ускорения протонов нами использовался прецизионный электростатический генератор ФТИ АН УССР с высокой степенью стабилизации и моноэнергетичности пучка ускоренных протонов, описание которого было дано ранее [8].

Тонкие мишени Ar^{40} приготавливались в электромагнитном сепараторе путем вбивания ионов Ar^{40} в танталовые подкладки. Толщина вбитых изотопных мишеней Ar^{40} была около 3 keV для протонов с энергией порядка 1 MeV. Метод приготовления таких мишеней был описан в работе [9].

Изотопные мишени Ar^{40} на танталовых подкладках выдерживали ток порядка 5 μA в течение многих суток работы под пучком протонов без существенного изменения выхода γ-лучей из мишени.

Для измерения функции возбуждения реакции в качестве детектора γ-лучей нами использовался сцинтилляционный счетчик с кристаллом CsJ (Tl) размерами диаметром 3×2 см и фотоумножителем ФЭУ-С, который устанавливался под углом 0° по отношению к направлению падающего пучка протонов.

Ток пучка протонов, падающих на мишень, измерялся интегратором тока, линейность и чувствительность которого периодически проверялись и сохранялись постоянными в течение всего времени измерения функции возбуждения.

Спектры γ-лучей измерялись под углом 60° по отношению к направлению падающих протонов при помощи сцинтилляционного спектрометра, описанного в работах [10, 11].

Для измерения угловых распределений γ-лучей использовался вращающийся вокруг центра мишени на угол $0 \div 150°$ вправо и влево сцинтилляционный спектрометр.

Монитором γ-лучей служил аналогичный сцинтилляционный счетчик, устанавливаемый неподвижно под углом 90° по отношению к направлению пучка падающих протонов.

Результаты измерений и их обсуждение

Функция возбуждения реакции $Ar^{40}(p, \gamma)K^{41}$ изучалась в интервале энергий протонов $1085 \div 1130$ keV. Результаты измерений показаны на рис. 1, где по оси ординат отложено отношение числа счетов γ-квантов N_γ к числу счетов интегратора тока N_i, а по оси абсцисс энергия протонов E_p. Вместо известного ранее [1, 5] резонанса при $E_p = 1100$ keV нами обнаружено четыре резонанса, положения которых были определены при $E_p = 1092$; 1107,5; 1114 и 1125 keV. Наблюдаемые ширины резонансных пиков имеют порядок 4—5 keV и, по-видимому, обусловлены толщиной мишени и немоноэнергичностью пучка протонов.

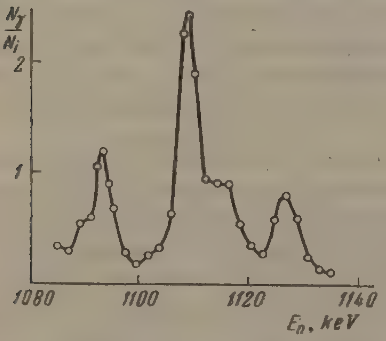


Рис. 1. Функция возбуждения реакции $Ar^{40}(p, \gamma)K^{41}$

Для двух наиболее интенсивных резонансов исследовались γ-спектры. Анализ жесткой части спектра резонанса при $E_p = 1092$ keV показал, что спектр имеет γ-линии с энергиями $E_\gamma = 8,9$; 7,6; 7,3 и 5,8 MeV. Первая из них соответствует переходу с резонансного возбужденного уровня ($E_{возб} = 8,91$ MeV) в основное состояние, γ-линии 7,6 и 7,3 MeV соответствуют переходам на уровни 1,29 и 1,59 MeV, что подтверждается наличием γ-линий с энергиями 1,29 и 1,59 MeV в мягкой части спектра. Линия с $E_\gamma = 5,8$ MeV, по-видимому, происходит от каскадного перехода с уровня 8,91 MeV на ранее известный уровень 3,1 MeV [1]. Наличие в спектре размазанного пика в области 4,5 MeV указывает на возможность перехода с резонансного уровня на уровень 4,4 MeV (соответствующая энергия γ-линии 4,5 MeV) и далее с уровня 4,4 MeV в основное состояние. В мягкой части γ-спектра этого резонанса наблюдаются γ-линии с энергиями $E_\gamma = 0{,}60$; 0,98; 1,29 и 1,59 MeV, что подтверждает известные уровни с энергиями возбуждения 0,72; 1,29 и 1,66 MeV [1]. Линия 0,98 MeV может быть обусловлена каскадным переходом с уровня 1,59 MeV на уровень 0,60 MeV.

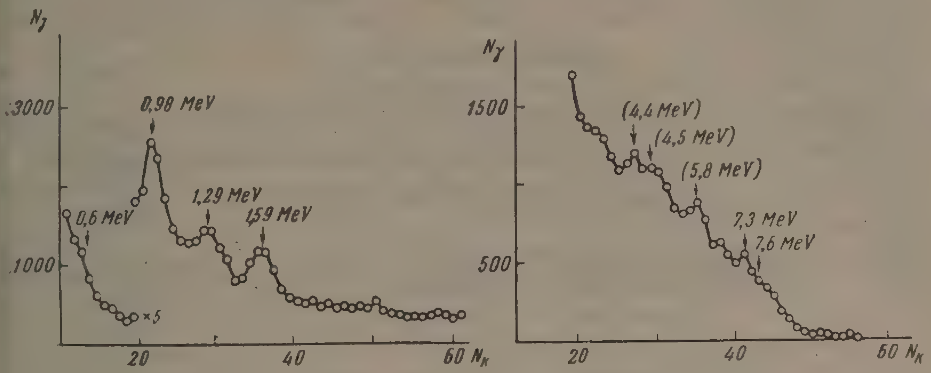


Рис. 2. Спектр γ-лучей для резонанса при $E_p = 1107{,}5$ keV

На рис. 2 представлены мягкая и жесткая части γ-спектра для резонанса при $E_p = 1107{,}5$ keV. В этом спектре наблюдаются γ-линии с энергиями $E_\gamma = 7{,}6$ и 7,3 MeV, соответствующие переходам на уровни 1,29 и 1,59 MeV, а также γ-линия с энергией 5,8 MeV, соответствующая, по-видимому, переходу с уровня 8,92 MeV на уровень 3,1 MeV. γ-Линии с $E_\gamma = 4{,}5$ и 4,4 MeV в спектре не разрешены, но переход с возбужденного уровня 8,92 MeV на уровень 4,4 MeV и затем с этого уровня в основное состояние, вероятно, имеет место. Прямого перехода в основное состояние с резонансного уровня 8,92 MeV не наблюдается. Мягкая часть спектра для этого резонанса аналогична γ-спектру для резонанса при $E_p = 1092$ keV.

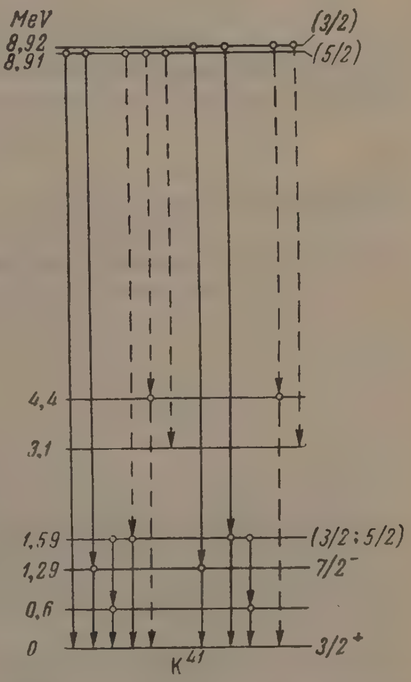


Рис. 3. Схема уравнений ядра K^{41}

Из анализа спектров может быть предложена схема распада возбужденных уровней K^{41}, показанная на рис. 3.

Предварительные измерения угловых распределений γ-лучей позволили сделать заключения о спинах некоторых уровней K^{41}. Возможные значения этих спинов указаны в скобках на рис. 3.

Авторы приносят глубокую благодарность М. И. Гусевой за изготовление мишеней Ar^{40}.

Физико-технический институт
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Endt P. M., Braams C. M., Rev. Mod. Phys., **29**, 683 (1957).
2. Elliot L. G., Phys. Rev., **85**, 942 (L) (1952).
3. Worth D. C., Phys. Rev., **78**, 378 (1950).
4. Bartholomew G. A., Kinsey B. B., Canad. J. Phys., **31**, 927 (1953).
5. Broström K. J., Huus T., Koch J., Nature, **162**, 695 (1948).
6. Freier G. D., Famularo K. F., Zipov D. M., Leigh J., Phys. Rev., **110**, 446 (1958).
7. Вальтер А. К., Малахов И. Я., Сорокин П. В., Таранов А. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 846 (1959).
8. Вальтер А. К., Цыгикало А. А., ПТЭ, **4**, 3 (1957).
9. Гусева М. И., ПТЭ, **5**, 112 (1957).
10. Афанасьев Н. Г., Гончар В. Ю., Атомная энергия, **4**, 289 (1958).
11. Афанасьев Н. Г., Гончар В. Ю., Труды сессии АН УССР по мирному использованию атомной энергии, стр. 169.— Изд. АН УССР, Киев, 1958.
12. Антуфьев Ю. П., Вальтер А. К., Гончар В. Ю., Копанец Е. Г., Львов А. Н., Тутакин П. М., Цытко С. П., в сб.: Ядерные реакции при малых и средних энергиях, стр. 294.— Изд. АН СССР, М., 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Д. А. ВАРШАЛОВИЧ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ СМЕСИ СОСТОЯНИЙ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ НУКЛОНОВ В ДЕФОРМИРОВАННЫХ ЯДРАХ

Как известно, состояние нуклона в аксиально деформированном ядре без (l-s)-связи можно характеризовать квантовыми числами Σ, Λ и Ω, представляющими проекции спинового $\mathbf{s}$, орбитального $\mathbf{l}$ и полного углового момента нуклона $\mathbf{j}$ на ось симметрии ядра; причем $\Sigma + \Lambda = \Omega$, поскольку $\mathbf{s} + \mathbf{l} = \mathbf{j}$. Однако наличие (l-s)-взаимодействия смешивает состояния с разными значениями Σ и Λ, но одинаковыми Ω, т. е. часть времени нуклон будет находиться в состоянии $\Sigma = +\frac{1}{2}$, $\Lambda = \Omega - \frac{1}{2}$, а часть времени — в состоянии $\Sigma = -\frac{1}{2}$, $\Lambda = \Omega + \frac{1}{2}$.

Соответственно волновую функцию нуклона в деформированном ядре можно представить как суперпозицию двух соответствующих функций:

$$\Psi(\Omega) = \alpha\Phi^{+} + \beta\Phi^{-}. \tag{1}$$

Функции Ψ и Φ нормированы, и α^2 и β^2 определяют вероятности того, что нуклон находится в том или другом состоянии.

Определим поляризацию нуклона в деформированном ядре как удвоенное среднее значение проекции спина на ось симметрии ядра:

$$P \equiv 2\langle \mathbf{s} \rangle = \alpha^2 - \beta^2; \quad -1 \leqslant P \leqslant 1 \tag{2}$$

и обратно:

$$\alpha^2 = \frac{1+P}{2}; \qquad \beta^2 = \frac{1-P}{2}. \tag{3}$$

Значения коэффициентов α и β и величину поляризации P можно вычислить теоретически, пользуясь волновыми функциями Нильссона [1]. Однако имеется ряд причин, вследствие которых волновые функции реального ядра могут значительно отличаться от нильссоновских волновых функций:

1) может не выполняться основное предположение модели Нильссона об аксиальной симметрии ядерного поля [2];

2) функции Нильссона вычислены в предположении полного разделения одночастичного и коллективного движений, что справедливо лишь в первом приближении; связь этих движений приводит к смешению нильссоновских конфигураций [3];

3) остаточное парное взаимодействие нуклонов, не входящее в самосогласованное поле ядра, также ведет к изменению волновых функций [4];

4) параметры модели, характеризующие самосогласованное поле ядра, могли быть подобраны Нильссоном недостаточно точно [1];

5) наконец, волновые функции зависят от деформации ядра; значения же параметра деформации во многих случаях определены с большой погрешностью.

Все эти причины могут значительно изменить волновые функции. Поэтому представляет интерес сравнение теоретических и эмпирических значений поляризации нуклона, теоретических и экспериментальных значений коэффициентов α и β.

Величину поляризации нуклона P и коэффициенты α и β можно определить из экспериментальных значений μ магнитных моментов деформированных ядер. Вклад внутреннего и коллективного движений нуклонов в магнитный момент ядра определяют гиромагнитные отношения g_Ω и g_R. Согласно коллективной модели ядра $g_R = \frac{Z}{A} \approx 0{,}4$, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями g_R для разных ядер (0,2 — 0,5), особенно если учесть, что во многих случаях экспериментальные значения g_R определены с большой погрешностью. Если известны μ и g_R, можно найти

$$g_\Omega = \frac{J}{\Omega}\left(\frac{\mu - g_R}{\Omega}\right) + \frac{\mu}{\Omega^2} + g_R\left[1 - \left(\frac{J}{\Omega}\right)^2\right], \tag{4}$$

где J — полный угловой момент ядра.

В отличие от g_R величина g_Ω существенным образом зависит от конфигурации состояния и для различных состояний отличается не только абсолютной величиной, но и знаком:

$$g_\Omega \Omega = g_s \langle \mathrm{s} \rangle + g_l \langle \mathrm{l} \rangle, \tag{5}$$

где g_s и g_l — спиновое и орбитальное гиромагнитные отношения для свободного нуклона:

$$g_s = \begin{Bmatrix} +5{,}58 \\ -3{,}82 \end{Bmatrix} \quad \text{и} \quad g_l = \begin{Bmatrix} 1 \\ 0 \end{Bmatrix}. \tag{6}$$

Из соотношения (5), если учесть, что $\langle \mathrm{s} \rangle = \frac{1}{2} P$ и $\langle \mathrm{l} \rangle = \Omega - \frac{1}{2} P$, получим

$$P = 2\Omega \frac{g_\Omega - g_l}{g_s - g_l}. \tag{7}$$

Таким образом, при помощи (4) можно вычислить g_Ω из экспериментальных значений μ и g_R или принимая $g_R = \frac{Z}{A}$. Из g_Ω можно найти величину поляризации последнего непарного нуклона P, пользуясь (7). Наконец, из P, пользуясь (3), можно вычислить $|\alpha|$ и $|\beta|$.

Все указанные величины приведены в табл. 1 и 2 соответственно для нечетно-протонных и нечетно-нейтронных ядер. Там же для сравнения приведены значения $|\alpha|$ и $|\beta|$, определенные из нильссоновских волновых функций при указанных значениях параметра деформации δ. В последней графе указаны асимптотические квантовые числа, определенные из сопоставления экспериментальных схем уровней с теоретической схемой Нильссона. Из таблиц видно, что состояния $\Sigma = +\frac{1}{2}$ и $\Sigma = -\frac{1}{2}$ в реальном ядре смешиваются несколько сильнее, чем это следует из нильссоновских функций. Однако отличия невелики, так что знак поляризации P, за исключением W^{183}, совпадает со знаком Σ, указанным в последней графе. Такое совпадение, с одной стороны, оправдывает введенную Нильссоном классификацию состояний по асимптотическим квантовым числам, с другой стороны, позволяет проверить в каждом конкретном случае, правильно ли приписана конфигурация состоянию. В частности, наблюдаемые расхождения для основного состояния ядра W^{183} наводят на мысль, что оно имеет иную конфигурацию. Об этом же свидетельствуют и другие аномалии в свойствах этого ядра, например значитель-

Таблица 1

Ядра с нечетным Z

Ядро	J*	μ, я. м.*	g_{Ω}**	$P_{\text{эксп}}$	$\lvert\alpha_{\text{эксп}}\rvert$	$\lvert\beta_{\text{эксп}}\rvert$	δ	$\lvert\alpha_{\text{теор}}\rvert$	$\lvert\beta_{\text{теор}}\rvert$	Ω	π	$[Nn_z\Lambda\Sigma]$
$_{11}Na^{23}$	3/2	+2,217	(+2,15)	+0,75	0,94	0,35	0,37	0,97	0,27	3/2	+	[211+]
$_{13}Al^{27}$	5/2	+3,641	(+1,89)	+0,93	0,98	0,19	0,35	1,00	0,00	5/2	+	[202+]
$_{63}Eu^{153}$	5/2	+1,5	+0,65	—0,38	0,56	0,83	0,30	0,36	0,93	5/2	+	[413—]
$_{65}Tb^{159}$	3/2	(+) 1,52	+1,49	+0,32	0,81	0,58	0,31	0,94	0,35	3/2	+	[411+]
$_{67}Ho^{165}$	7/2	(+) 3,31	+1,12	+0,18	0,77	0,64	0,30	0,95	0,32	7/2	—	[523+]
$_{69}Tu^{169}$	1/2	—0,20 (3)	—2,20	—0,70	0,39	0,92	0,28	0,40	0,92	1/2	+	[411—]
$_{71}Lu^{175}$	7/2	+2,0	+0,66	—0,52	0,49	0,87	0,28	0,22	0,98	7/2	+	[404—]
$_{73}Ta^{181}$	7/2	+2,1	+0,70	—0,46	0,52	0,85	0,23	0,24	0,97	7/2	+	[404—]
$_{73}Ta^{181m}$	5/2	+3,0 (3)	(+1,52)	+0,57	0,89	0,46	0,23	0,98	0,22	5/2	+	[402+]
$_{75}Re^{185}$	5/2	+3,171	+1,55	+0,60	0,90	0,45	0,19	0,97	0,25	5/2	+	[402+]
$_{75}Re^{187}$	5/2	+3,176	+1,55	+0,60	0,90	0,45	0,19	0,97	0,25	5/2	+	[402+]
$_{77}Ir^{191}$	3/2	+0,16	(—0,09)	—0,71	0,38	0,93	0,14	0,24	0,97	3/2	+	[402—]
$_{77}Ir^{193}$	3/2	+0,17 (3	(—0,08)	—0,71	0,38	0,93	0,12	0,28	0,96	3/2	+	[402—]
$_{93}Np^{237}$	5/2	(+) 6,0 (2,5)	(+3,20)	+2,40?	—	—	0,25	0,90	0,45	5/2	+	[642+]
$_{93}Np^{237m}$	5/2	+2,0	(+0,96)	—0,05	0,69	0,73	0,25	0,48	0,88	5/2	—	[523—]
$_{95}Am^{241}$	5/2	(+) 1,4	(+0,63)	—0,30	0,59	0,81	0,27	0,47	0,89	5/2	—	[523—]
$_{95}Am^{243}$	5/2	(+) 1,4	(+0,63)	—0,30	0,59	0,81	0,27	0,47	0,89	5/2	—	[523—]

---

* Экспериментальные значения J и μ взяты из обзора [5].

** Значения g_{Ω}, данные в скобках, вычислены в предположении $g_R = \frac{Z}{A}$.

Таблица 2

Ядра с нечетным N

Ядро	J*	μ, 1 ,*	g_{Ω} **	$P_{\text{эксп}}$	$\lvert\alpha_{\text{эксп}}\rvert$	$\lvert\beta_{\text{эксп}}\rvert$	δ	$\lvert\alpha_{\text{теор}}\rvert$	$\lvert\beta_{\text{теор}}\rvert$	Ω	π	$[Nn_z\Lambda\Sigma]$
$^{21}Ne_{11}$	3/2	—0,5 (1)	(—0,89)	+0,70	0,92	0,39	0,37	0,98	0,22	3/2	+	[211+]
$^{25}Mg_{13}$	5/2	—0,855	(—0,67)	+0,80	0,95	0,32	0,36	1,00	0,00	5/2	+	[202+]
$^{155}Gd_{91}$	3/2	—0,32	(—0,63)	+0,50	0,87	0,50	0,31	0,91	0,42	3/2	—	[521+]
$^{157}Gd_{93}$	3/2	—0,37 (4)	(—0,69)	+0,54	0,88	0,48	0,31	0,91	0,42	3/2	—	[521+]
$^{161}Dy_{95}$	5/2	—0,38 (5)	(—0,38)	+0,50	0,87	0,50	0,30	0,88	0,47	5/2	—	[752+]
$^{163}Dy_{97}$	5/2	+0,53 (5)	+0,18	—0,24	0,62	0,79	0,30	0,44	0,90	5/2	+	[523—]
$^{167}Er_{99}$	7/2	—0,5 (1)	(—0,30)	+0,55	0,88	0,47	0,29	0,93	0,37	7/2	+	[633+]
$^{171}Yb_{101}$	1/2	+0,43 (5)	+1,38	—0,36	0,57	0,82	0,28	0,48	0,88	1/2	—	[521—]
$^{173}Yb_{103}$	5/2	—0,67 (5)	(—0,53)	+0,70	0,92	0,39	0,28	0,94	0,33	5/2	—	[512+]
$^{177}Hf_{105}$	7/2	+0,61 (3)	+0,20	—0,37	0,56	0,83	0,27	0,32	0,94	7/2	—	[514—]
$^{179}Hf_{107}$	9/2	—0,47 (3)	—0,20	+0,48	0,86	0,51	0,26	0,96	0,30	9/2	+	[624+]
$^{183}W_{109}$	1/2	+0,118	+0,16	—0,04	0,69	0,72	0,21	0,92	0,41	1/2	—	[510+]
$^{189}Os_{113}$	3/2	+0,656	(+0,46)	—0,36	0,57	0,83	0,16	0,46	0,89	3/2	—	[512—]
$^{233}U_{141}$	5/2	(+) 0,51	+0,13	—0,17	0,64	0,77	0,24	0,57	0,82	5/2	+	[633—]
$^{235}U_{143}$	7/2	(—) 0,34	—0,23	+0,42	0,84	0,54	0,24	0,91	0,42	7/2	—	[743+]
$^{241}Pu^{147}$	5/2	(—) 1,4	(—0,94)	+1,23?	—	—	0,27	0,90	0,44	5/2	+	[622+]

---

* Экспериментальные значения J и μ взяты из обзора [5].

** Значения g_{Ω}, данные в скобках, вычислены в предположении $g_R = \frac{Z}{A}$.

ное расхождение теоретического и экспериментального значений параметра a, определяющего положение ротационных уровней с $K = 1/2$. Возможно, что указанные расхождения для W^{183}, так же как отклонения α и β и P для других нечетно-нейтронных ядер, отчасти обусловлены перенормировкой гиромагнитных отношений g_s и g_l для нейтронов ядра.

В случае Np^{237} ($\mu = 6$ я. м.) и Pu^{241} ($\mu = 1,4$ я. м.) $P = 2,40$ и $1,23$ соответственно, что противоречит (2). По-видимому, для этих ядер значения μ завышены. Чтобы P было меньше единицы, магнитные моменты должны быть меньше 3,7 я. м. для Np^{237} и меньше 1,1 я. м. для Pu^{241}.

Асимптотические квантовые числа Λ и Σ, указанные в последней графе табл. 1 и 2 фактически относятся не ко всей волновой функции ϕ, а лишь к основной конфигурации, т. е. к Φ^+ при $\alpha^2 > \beta^2$ или к Φ^- при $\beta^2 > \alpha^2$. Правила отбора по асимптотическим квантовым числам Λ и Σ для γ-, β- и других переходов ядра устанавливают, при каком изменении Λ и Σ матричный элемент перехода между основными конфигурациями обращается в нуль. Наличие примеси состояний с другими значениями Λ и Σ приводит к тому, что запрещенный переход все же происходит, хотя и оказывается заторможенным по сравнению с полностью разрешенным переходом. Вероятность такого перехода зависит от величины этой примеси, т. е. от коэффициентов α и β. Именно $\alpha_{\text{эксп}}$ и $\beta_{\text{эксп}}$ определяют, в какой мере выполняются правила отбора по асимптотическим квантовым числам Λ и Σ в каждом конкретном случае.

Таким образом, значения поляризации P и коэффициенты α и β, определенные из экспериментальных значений μ, показывают, что функции Нильссона удовлетворительно согласуются с опытом, что классификация состояний по асимптотическим квантовым числам имеет смысл и правила отбора по Λ, Σ должны выполняться.

Ленинградский
физико-технический институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Nilsson S. G., Kgl. Danske Vid. Selskab. Mat.-Fys. Medd., **29**. № 16 (1955). (Русск. пер.: «Деформация атомных ядер».— ИЛ, М., 1958).
2. Давыдов А. С., Филиппов Г. Ф., Ж. экспер. и теор. физ., **33**, 723 (1957).
3. Kerman A. K., Kgl. Danske Vid. Selskab. Mat.-Fys. Medd., **30**, № 15 (1956).
4. Gauvin J. N. L., Nucl. Phys., 8, 213 (1958).
5. Smith K. F., Progr. Nucl. Phys., **6**, 52 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

К. А. КОРОТКОВ и А. М. ЧЕРНИКОВ

ВНУТРЕННЕЕ ТОРМОЗНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЕ β-РАСПАД P^{32}

В последние годы опубликован ряд работ [1—5] по измерениям спектра внутреннего тормозного излучения P^{32} вплоть до энергии 1100 keV. В работах [1—2] показано, что имеющаяся теория [6] явно не соответствует экспериментальным результатам, а в работах [3—5] указано, что такое согласие имеется. Исходя из этого, мы предприняли изучение спектра внутреннего тормозного излучения, сопровождающего β-распад P^{32} в интервале энергий 20÷1215 keV.

Для измерений мы использовали одноканальный сцинтилляционный спектрометр с кристаллом NaJ(Tl) диаметром 29 мм и толщиной 14 мм, упакованный в Al-контейнер. Перед измерениями аппаратура прогревалась в течение 3 час, перед каждым отсчетом проверялась градуировка по энергиям и периодически производилась проверка ширины канала. Температура в лаборатории поддерживалась постоянной.

При изучении спектра внутреннего тормозного излучения β-частицы P^{32} поглощались бериллиевым диском толщиной 1,025 $г\,см^{-2}$ (рис. 1), расположенным на половине расстояния между источником и кристаллом (т. е. 21 см) над отверстием коллиматора. Свинцовый диск с коллимирующим отверстием диаметром 17 мм и длиной 50 мм сверху покрывался плексигласом толщиной 10 мм. Фотоэлектронный умножитель закрывали цилиндром из целлофана, пропитанного бакелитовым лаком (с толщиной стенок 8 мм) и свинцом (толщиной 10 см). Все эти предосторожности были направлены к тому, чтобы свести к минимуму внешнее тормозное излучение, образующееся в плексигласе, воздухе и окружающих предметах.

Для того чтобы поглотить KX-лучи от свинцового коллиматора, отверстие покрывали 0,5 мм Cd и 0,5 мм Fe, а сторону, обращенную к кристаллу,— 0,7 мм Cd и 1,5 мм Fe.

Источники P^{32} были приготовлены из раствора Na_2HPO_4 путем выпаривания его на органическую пленку толщиной порядка 0,4 μ. Пленка с источником крепилась на плексигласовом круге, имеющем внутренний диаметр 50 мм и внешний — 84 мм; толщина круга — 0,5 мм. Круг помещали на плексигласовое кольцо, укрепленное на трех стойках диаметром 2 мм, сделанных также из плексигласа. Таким путем достигалась однородность расположения источников. Источники покрывали тонким слоем цапон-лака.

Были получены спектры для двух разных источников (активностью 2 и 0,11 mCu). Интенсивность спектра фона, наблюдаемого в отсутствие источника, была порядка 15% относительно интенсивности спектра внутреннего тормозного излучения при 1200 keV. Статистическая ошибка для всех экспериментальных точек была меньше 3%. Она соответствует 4—8 час счетного времени на канал при высоких энергиях.

Спектрометр калибровался по γ-линиям Zn^{65} (1,12 MeV), Cs^{137} (662 keV), Au^{198} (412 keV), Cr^{51} (323 keV), Hg^{203} (279 keV) и рентгеновской линии K_α Pb 75 keV (P^{32} + Pb - радиатор).

Наблюдаемое распределение импульсов было исправлено на фон, на разрешающую способность спектрометра по энергиям, на выход KX-лучей йода из кристалла, на внешнее тормозное излучение из Be-поглотителя, на спектр электронов отдачи, на эффективность регистрации γ-квантов кристаллом NaJ (Tl), на поглощение γ-квантов в бериллиевом и Al + MgO-поглотителях (упаковка кристалла), на геометрическую эффективность и на скорость распада. Вводились поправки, учитывающие примеси в препарате других изотопов.

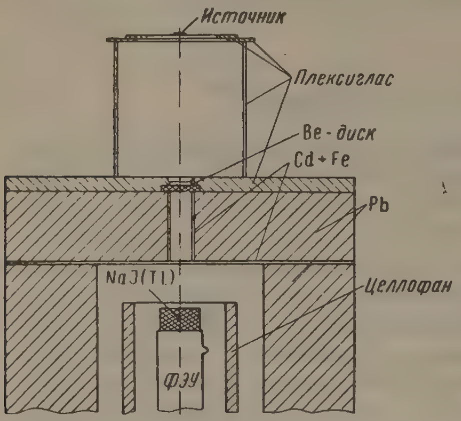


Рис. 1. Геометрия опыта для исследования спектра внутреннего тормозного излучения, сопровождающего β-распад P^{32}

Внесение перечисленных выше поправок в экспериментально наблюдаемый спектр проводилось методом, предложенным Лиденом и Старфельтом [7]. Две поправки были нами взяты из оригинальных работ [2, 3] (не внешнее тормозное излучение из бериллиевого поглотителя и на выход КХ-лучей йода из кристалла соответственно). Использование этих поправок для нашего эксперимента возможно, так как условия эксперимента в нашей и указанных работах одинаковы.

Как показала оценка, ошибки, вносимые при введении поправок для спектра внутреннего тормозного излучения составляют около 6% в области больших энергий и порядка 2,5—3% в области малых и средних энергий. В эту оценку не входит статическая ошибка измерений.

Исправленный, таким образом, спектр сравнивался с рассчитанным по теории Ниппа и Уленбека [6]. Согласно этой теории, вероятность вылета фотона с энергией в интервале между k и $k + dk$ дается формулой

$$S(k) = \int\limits_{1+k}^{w_0} P(w_e)\,\Phi(w_e, k)\,dw_e,$$

где w_e — энергия первичных электронов; k — энергия фотона; w_0 — максимальная энергия β-спектра; $P(w_e)$ — вероятность излучения β-частицы с энергией w_e, а $\Phi(w_e, k)$ — вероятность излучения кванта с энергией k от электрона с энергией w_e;

$$\Phi(w_e, k) = \frac{\alpha}{\pi k}\,\frac{p}{p_e}\left\{\frac{w^7 + w_e^2}{p w_e}\ln(w + p) - 2\right\}.$$

Здесь p_e — импульс электрона до эмиссии кванта; w и p — энергия и импульс электрона после эмиссии ($w = w_e - k$); α — постоянная тонкой структуры.

Для учета кулоновского эффекта необходимо, следуя Нильссону [8] и Левису с Фордом [9], заменить ($P(w_e)$ на экспериментальное β-распределение, а $\Phi(w_e k)$ взять в виде

$$\Phi(w_e,\ k,\ z) = \Phi(w_e,\ k,\ 0)\,\frac{F(w,\ z)}{F(w_e,\ z)},$$

где $F(w,\ z)$ — функция Ферми для разрешенных β-переходов.

В первом приближении можно записать

$$\Phi_1(w_e,\ k,\ z) = \Phi(w_e,\ k,\ 0)\,\frac{1 + \pi\alpha w/p}{1 + \pi\alpha z w_e/p_e}.$$

На рис. 2 кривая *1* рассчитана по теории Ниппа и Уленбека, кривая рассчитана с учетом кулоновской поправки; *3* — экспериментальные очки (результат трех серий измерений с неизменной геометрией и использованием двух источников).

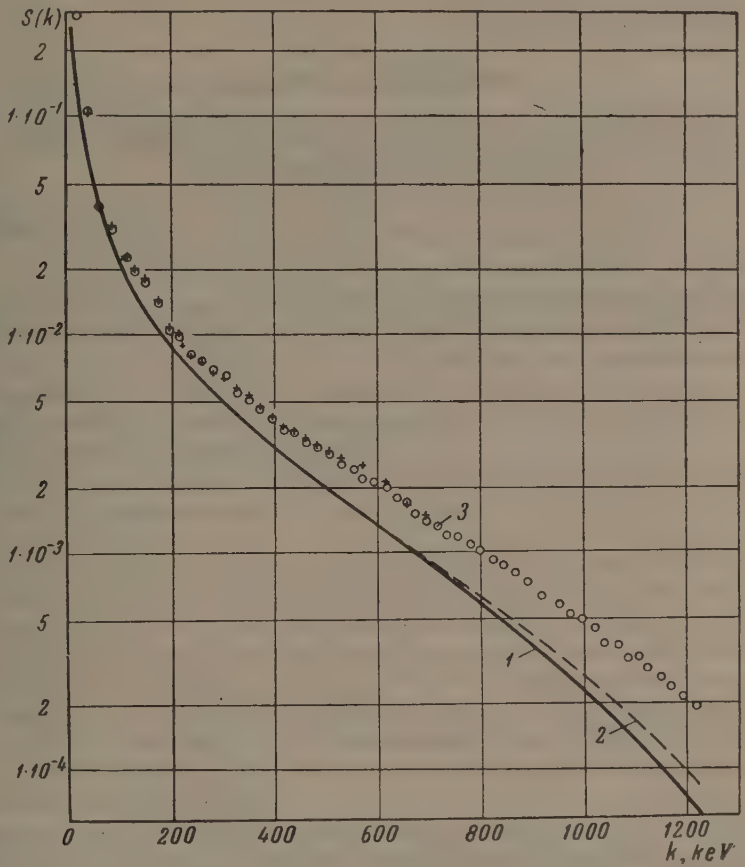


Рис. 2. Спектр внутреннего тормозного излучения, сопровождающего β-распад P^{32}: *1* — кривая, рассчитанная по теории Ниппа и Уленбека ($z = 0$); *2* — кривая, рассчитанная с учетом кулоновской поправки ($z \neq 0$); *3* — экспериментальные точки

Сравнение экспериментальных и теоретических данных показывает, то в интервале 20÷65 keV экспериментальные точки лежат несколько ыше рассчитанных, что можно объяснить наличием внешнего тормоз-ого излучения из самого источника, которое нами не учитывалось. Име-тся небольшой подъем в области 65÷175 keV над плавной кривой. тот подъем наблюдался и в работах других авторов [1—3]. Мы бъясняем его неучтенной поправкой на обратное отражение γ-квантов т ФЭУ, хотя в работе Лидена и Старфельта [2] такая поправка вводи-ась. Начиная от энергии 175—200 keV экспериментальная кривая все олее отклоняется от теоретической. Абсолютные значения ординат кспериментальных точек в области 250 keV лежат на 15% выше зна-ений, даваемых теорией, при 500 keV — на 28%, а при 1215 keV — на 80%. та разница значительно больше экспериментальных ошибок.

Исправленная теория, учитывающая кулоновский эффект в первом при-лижении, также не согласуется с экспериментом, хотя различие в об-ласти больших энергий здесь несколько меньше.

Полное количество энергии γ-квантов внутреннего тормозного излучения, приходящееся на β-распад, полученное нами, равно 2,89 $\times 10^{-3}\ mc^2/\beta$, что на 22% больше теоретического значения $2{,}37 \cdot 10^{-3} mc^2/\beta$

Полученные в нашей работе результаты хорошо согласуются с данным работы Лидена и Старфельта [2].

Воронежский гос. университет

Цитированная литература

1. Michalowicz A., J. phys. et radium, **15**, 156 (1954).
2. Liden K., Starfelt N., Phys. Rev., **97**, 419 (1955).
3. Novey T. B., Phys. Rev., **89**, 672 (1953).
4. Goodrich M., Payne W. B., Phys. Rev., **94**, 405 (1954).
5. Bolgiano P., Madanski L., Rasetti F., Phys. Rev., **89**, 679 (1953
6. Knipp J. K., Uhlenbeck G. E., Physica, **3**, 425 (1936).
7. Liden K., Starfelt N., Arkiv Fys., **7**, 427 (1954).
8. Nilsson S. B., Arkiv Fys., **10**, 467 (1956).
9. Lewis R. R., Ford G. W., Phys. Rev., **107**, 756 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. М. КОРОЛЕВ

ВОЗБУЖДЕНИЕ КОЛЛЕКТИВНЫХ УРОВНЕЙ ЯДРА ПРИ РЕАКЦИЯХ СРЫВА

Введение

Теория реакций срыва при прямом взаимодействии дейтона с поверхостью ядра была разработана Батлером [1], определившим угловое расределение продуктов реакции в зависимости от орбитального момента ахватываемого нуклона и указавшим на важность экспериментального зучения реакций срыва при определении спина и четности основного возбужденных состояний ядра.

Бхатья и др. [2] определили угловое распределение для реакций срыва борновском приближении, причем их результаты мало отличались от езультатов Батлера.

Более последовательными были расчеты Тобокмана [3], в которых ыло принято во внимание рассеяние дейтона и протона на ядре.

Однако эти теории не объясняют достаточно хорошо экспериментальые данные, полученные при изучении углового распределения продуктов d, p)-реакций на большие углы [4]. Поэтому теоретическое изучение друих механизмов прохождения реакций срыва, не обязательно связанных олько лишь с ядерным или кулоновским одночастичным взаимодейстием, как нам кажется, представляет значительный интерес при объясneии данных эксперимента.

Кроме возможности образования составного ядра при (d,p)-реакциях, ледует также указать на коллективное взаимодействие нуклонов с поерхностью ядра, при котором не только может произойти захват нейрона на основной уровень, но также могут возбуждаться коллективные ровни ядра.

Возбуждение коллективных уровней ядра при реакциях срыва в преельном случае сильной связи для сильно деформированных ядер, когда озбуждаются, в основном, ротационные уровни, было изучено в работах 5, 6]. В настоящей работе рассматривается иной предельный случай ромежуточной связи со стороны слабой связи, когда спектр коллективых колебаний имеет, в основном, вибрационный характер, начальное дро является сферическим, а остаточное ядро после захвата нейтрона лабо деформировано. Такие ядра при изучении на них реакций срыва казывают, как нам кажется, на ряд интересных свойств.

1. Постановка задачи

Будем рассматривать реакции срыва (для определенности (d,p)-реакию) на четно-четных сферических ядрах, которые имеют несколько (не чень много) нуклонов сверх замкнутой нуклонной оболочки. После завата нейтрона четно-четным ядром остаточное ядро может находиться основном состоянии или в нем могут возбуждаться одночастичные и оллективые уровни. Наиболее вероятно при коллективном взаимодейтвии нуклонов с поверхностью ядра возбуждение коллективных уровней.

Так как коллективное взаимодействие мало́ по сравнению с ядерны потенциальным взаимодействием, поэтому в наших оценках ограничимс борновским приближением.

Согласно обобщенной модели Бора [6], гамильтониан коллективног взаимодействия нуклонов с поверхностью ядра, которое вызывает захва нейтрона при реакции срыва, имеет следующий вид:

$$H' = -V_{\mathrm{p}} R_0 \delta(\boldsymbol{r}_{\mathrm{p}} - R_0) \sum_{\mu} \alpha_{2\mu} Y_{2\mu}(\theta_{\mathrm{p}} \varphi_{\mathrm{p}}) - V_{\mathrm{n}} R_0 \delta(r_n - R_0) \sum_{\mu} \alpha_{2\mu} Y_{2\mu}(\theta_{\mathrm{n}} \varphi_{\mathrm{n}}).$$

(1

Первый и второй члены в (1) описывают соответственно взаимодействие протона и нейтрона с поверхностью ядра, а $\alpha_{2\mu}$ выражаютс через операторы рождения и поглощения фононов b_{μ} и b_{μ}^{*}:

$$\alpha_{2\mu} = \sqrt{\frac{\hbar}{2B\omega}} \left(b_{\mu} + (-1)^{\mu} b_{-\mu}^{*}\right).$$

(1а

Начальное состояние системы состоит из падающей дейтонной волны с волновым вектором $\mathbf{k}_{\mathrm{d}}$ и основного состояния четно-четного ядр мишени; конечное состояние — из уходящей протонной волны с волновым вектором $\mathbf{k}_{\mathrm{p}}$ и остаточного ядра с захваченным нейтроном, которо может находиться как в основном, так и в одном из возбужденных состояний, с энергией связи E_{β}. Волновые функции этих состояний имеют соответственно следующий вид:

$$\Psi_i(\mathbf{r}_{\mathrm{p}} \mathbf{r}_{\mathrm{n}}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i \frac{\mathbf{k}_{\mathrm{d}}}{2} (\mathbf{r}_{\mathrm{p}} + \mathbf{r}_{\mathrm{n}})} \varphi_{\mathrm{d}}(|\mathbf{r}_{\mathrm{p}} - \mathbf{r}_{\mathrm{n}}|) X_1^{m_{\mathrm{d}}} \Phi_0,$$

(2

$$\Psi_f(\mathbf{r}_{\mathrm{p}} \mathbf{r}_{\mathrm{n}}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ik_{\mathrm{p}} \left(\mathbf{r}_{\mathrm{p}} - \frac{M}{M_f} \mathbf{r}_{\mathrm{n}}\right)} X_{S_{\mathrm{p}}}^{\mu_{\mathrm{p}}} \Phi_N^{JM}(\mathbf{r}_{\mathrm{n}}).$$

(2а

Если исходить из апроксимации Хьюльтена для двухчастичного мезонного потенциала, то радиальная волновая функция дейтона буде иметь вид [7]:

$$\varphi_d(r) = N \frac{e^{-\alpha r}}{\alpha r} (1 - e^{-\varkappa r}).$$

(2б

В (2) $X_1^{m_d}$ — спиновая дейтонная функция, описывающая триплетно двухчастичное состояние, а $X_{S_p}^{\mu_p}$ и $X_{S_n}^{\mu_n}$ — спиновые функции нейтрона протона соответственно.

Волновая функция остаточного ядра характеризуется полным моментом J, проекцией его M на ось Z и номером возбужденного коллективного уровня N_0.

Эта функция описывает систему, состоящую из четно-четного остов ядра и нейтрона, взаимодействующего с его поверхностью [8]. Она имеет вид

$$\Phi_{N_0}^{JM}(r) = \sum_{Nk'Rl_{\mathrm{n}}} a_{Nk'Rl_{\mathrm{n}}}^{N_0 JM} \widetilde{\Phi}_N [Rs(k') l_{\mathrm{n}}';\ JM] \varphi_{l\mathrm{n}}(r_{\mathrm{n}}).$$

(3

Суммирование в (3) ведется по числу фононов $N = 0, 1, 2$, угловом моменту остова R, спину канала k' и орбитальному моменту экстранейтрона l_{n}.

Волновые функции $\widetilde{\Phi}_N [Rs(k') l_{\mathrm{n}};\ lM]$ зависят как от спиновых, та и от угловых переменных экстрануклона.

Они образуют полную систему ортонормированных функций:

$$\widetilde{\Phi}_N [Rs(k') l_\mathrm{n};\ JM] = \sum_{\mu_\mathrm{n} m_\mathrm{n}} (RsM - m_\mathrm{n} - \mu_\mathrm{n} \,|\, Rsk'M - m_\mathrm{n}) \times$$
$$\times (k' l_\mathrm{n} M - m_\mathrm{n} m_\mathrm{n} \,|\, k' l_\mathrm{n} JM)\, Y_{l_\mathrm{n} m_\mathrm{n}} (\theta_\mathrm{n} \varphi_\mathrm{n})\, \mathrm{X}_\mathrm{S}^{\mu_\mathrm{n}} \Phi_{NR}^{M - m_\mathrm{n} - \mu_\mathrm{n}}. \qquad (3\mathrm{a})$$

Таким образом, коллективное поверхностное взаимодействие нуклонов с ядром в рассматриваемой задаче мы учитываем, с одной стороны выбором гамильтониана (1) и, с другой стороны, выбором волновой функции остаточного ядра, в которой приняты во внимание коллективные эффекты.

Перейдем к вычислению в борновском приближении матричного элемента перехода при реакции срыва.

Учитывая гамильтониан взаимодействия (1) и волновые функции начального и конечного состояний системы (2) и (2а), получаем:

$$M = \int \Psi_i^* H' \Psi_f d\mathbf{r}_\mathrm{n} d\mathbf{r}_\mathrm{p} d\sigma_\mathrm{n} d\sigma_\mathrm{p} d\gamma = M_\mathrm{p} + M_\mathrm{n}, \qquad (4)$$

где M_p — матричный элемент, учитывающий взаимодействие протона с поверхностью ядра:

$$M_\mathrm{p} = -V_\mathrm{p} R_0^3 \sum_\mu \int \Psi_i^* (\mathbf{R}_0,\ \mathbf{r}_\mathrm{n})\, \alpha_{2\mu} Y_{2\mu} (\theta_\mathrm{p} \varphi_\mathrm{p})\, \Psi_f (\mathbf{R}_0,\ \mathbf{r}_\mathrm{n})\, d\Omega_\mathrm{p} d\mathbf{r}_\mathrm{n} d\sigma_\mathrm{p} d\sigma_\mathrm{n} d\gamma, \qquad (4\mathrm{a})$$

и M_n — матричный элемент, учитывающий нейтронное взаимодействие:

$$M_\mathrm{n} = -V_\mathrm{n} R_0^3 \sum_\mu \int \Psi_i^* (\mathbf{r}_\mathrm{p},\ \mathbf{R}_0)\, \alpha_{2\mu} Y_{2\mu} (\theta_\mathrm{n} \varphi_\mathrm{n})\, \Psi_f (\mathbf{r}_\mathrm{p},\ \mathbf{R}_0)\, d\Omega_\mathrm{n} d\mathbf{r}_\mathrm{p} d\sigma_\mathrm{n} d\sigma_\mathrm{p} d\gamma. \qquad (4б)$$

Интегрирование в (4), (4а) и (4б) проводится по пространственным и спиновым переменным нейтрона и протона, а также и по коллективным переменным.

2. Нейтронный матричный элемент перехода

Прежде чем перейти к вычислению нейтронного матричного элемента, укажем на некоторое его свойство, которое упрощает расчет. Так как благодаря оператору $\alpha_{2\mu}$, имеющему вид (1а), только однофононная амплитуда в Ψ_f даст отличный от нуля вклад в матричный элемент, поэтому сумма по N и R в (3) исчезает, а амплитуда разложения будет иметь простой вид [8]:

$$a_{1k'2l_\mathrm{n}}^{N_0 J} = -\widetilde{g}_\mathrm{n} [(2l_\mathrm{n} + 1)(2k' + 1)]^{1/2} (l_\mathrm{n} 200 / l_\mathrm{n} 2 l_0 0)\, W (l_0 2 J k';\ l_\mathrm{n} s), \qquad (5)$$

где

$$B_{l_\mathrm{n}} = \frac{\varphi_{l_\mathrm{n}} (\beta B_0)}{\sqrt{N(W_J)}\, (W_J - E_{l_\mathrm{n} 1} - 2\widetilde{g}_\mathrm{n} \alpha_{l_\mathrm{n} 2})} \quad \text{и} \quad \widetilde{g}_\mathrm{n} = V_\mathrm{n} R_0 \sqrt{\frac{\hbar}{2B\omega}} \left(\frac{5}{4\pi} \right)^{1/2}.$$

Подставляя (2) и (2а) в (4б) и принимая во внимание (5), получаем следующее выражение для матричного элемента:

$$M_\mathrm{n} = \frac{1}{(2\pi)^3} \widetilde{g}_\mathrm{n} V_\mathrm{n} R_0^3 \sum_{k' l_\mathrm{n}} \sum_{\mu \mu_\mathrm{n}} \sum_{m_\mathrm{n}} [(2l_n + 1)(2k' + 1)]^{1/2} \times$$
$$\times (l_\mathrm{n} 200 \,|\, l_\mathrm{n} 2 l_0 0)\, (2s \mu \mu_\mathrm{n} \,|\, 2sk' \mu + \mu_\mathrm{n})\, (k' l_\mathrm{n} \mu + \mu_\mathrm{n} m_\mathrm{n} \,|\, k' l_\mathrm{n} JM) \times$$
$$\times W (l_0 2 J k';\ l_\mathrm{n} s) \langle 0 | \alpha_{2\mu} | 1 \rangle \langle m_\mathrm{d} | \mu_\mathrm{n} \mu_\mathrm{p} \rangle B_{l_\mathrm{n}} L_{l_\mathrm{n} m_\mathrm{n}}^{(n)}, \qquad (6)$$

где $\langle 0 | \alpha_{2\mu} | 1 \rangle$ и $\langle m_\mathrm{d} | \mu_\mathrm{n} \mu_\mathrm{p} \rangle$ — матричные элементы по коллективным и спиновым переменным, а

$$L^{(n)}_{l_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n}}} = \int e^{-i\frac{\mathbf{k}_{\mathrm{d}}}{2}(\mathbf{r}_{\mathrm{p}}+\mathbf{R}_0)} \varphi_{\mathrm{d}}(|\mathbf{r}_{\mathrm{p}} - \mathbf{R}_0|)\, Y_{2\mu}(\theta_{\mathrm{n}}\varphi_{\mathrm{n}})\, e^{i\mathbf{k}_{\mathrm{p}}\left(\mathbf{r}_{\mathrm{p}} - \frac{M}{M_f}\mathbf{R}_0\right)} \times$$
$$\times Y_{l_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n}}}(\theta_{\mathrm{n}}\varphi_{\mathrm{n}})\, \varphi_{l_{\mathrm{n}}}(\beta R_0)\, d\mathbf{r}_{\mathrm{p}} d\Omega_{\mathrm{n}}. \qquad (6a)$$

Все обозначения те же, что и в работе [8].

Вычисление интеграла (6а) не представляет особенных затруднений. Сделаем замену переменных в (6а): $\mathbf{r}_{\mathrm{p}} - \mathbf{R}_0 = \mathbf{r}$; тогда $d\mathbf{r}_{\mathrm{p}}\, d\Omega_{\mathrm{n}} = d\mathbf{r} d\Omega_{\mathrm{n}}$ (вектор $\mathbf{R}_0$ имеет постоянную длину) и воспользуемся разложением плоской волны по сферическим гармоникам [9]:

$$e^{i\mathbf{kr}} = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(kr)\, Y^*_{lm}(\theta_k\varphi_k)\, Y_{lm}(\theta_r\varphi_r), \qquad (7)$$

а также выражением для интеграла от произведения трех шаровых функций [9]. После несложных преобразований получаем

$$L^{(n)}_{l_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n}}} = (4\pi)^{3/2} \sum_L \left[\frac{5}{4\pi}(2l_{\mathrm{n}}+1)\right]^{1/2} (l_{\mathrm{n}}200\,|\,l_{\mathrm{n}}\,2L0)\,(l_{\mathrm{n}}2m_{\mathrm{n}}\mu\,|\,l_{\mathrm{n}}2L0) \times$$
$$\times Q(K)\, j_L(kR_0)\, \varphi_{l_{\mathrm{n}}}(\beta R_0), \qquad (8)$$

где

$$Q(K) = \int\limits_0^\infty \frac{\sin Kr}{Kr} \varphi_{\mathrm{d}}(r)\, r^2 dr = \frac{N_{\mathrm{d}}}{\alpha}\left[\frac{1}{K^2+\alpha^2} - \frac{1}{K^2+(\alpha+\varkappa)^2}\right], \qquad (8a)$$

$j_L(kR_0)$ — сферическая функция, а зависимость $L^{(n)}_{l_{\mathrm{n}}m_{\mathrm{n}}}(\vartheta_{\mathrm{p}})$ от угла вылета протона ϑ_{p} обусловлена величинами:

$$K = \sqrt{k_{\mathrm{p}}^2 + \frac{k_{\mathrm{d}}^2}{4} - k_{\mathrm{p}}k_{\mathrm{d}}\cos\vartheta_{\mathrm{p}}} \quad \text{и} \quad k = \sqrt{k_{\mathrm{p}}^2 + k_{\mathrm{d}}^2 - 2k_{\mathrm{p}}k_{\mathrm{d}}\cos\vartheta_{\mathrm{p}}}.$$

Подставляя (8) в (6) и проводя суммирование коэффициентов Клебша — Жордана по магнитным квантовым числам μ, m_{n}, спину канала k' [10] и моменту L, получаем следующее выражение для нейтронного матричного элемента перехода:

$$M_{\mathrm{n}}(k,\ K) = (\pi)^{-3/2}\tilde{g}^2_{\mathrm{n}} R_0^2 i^{l_0} (sl_0\mu_{\mathrm{n}}0\,|\,sl_0J\mu_{\mathrm{n}})\, Q(K)\, j_{l_0}(kR_0)\,(2_{l_0}+1)^{1/2} \times$$
$$\times \sum_{l_{\mathrm{n}}} (l_0200\,|\,l_02l_{\mathrm{n}}0)^2 \varphi_{l_{\mathrm{n}}}(\beta R_0)\, B_{l_{\mathrm{n}}} \langle m_{\mathrm{d}}\,|\,\mu_{\mathrm{p}}\mu_{\mathrm{n}}\rangle. \qquad (9)$$

Здесь необходимо отметить следующие особенности матричного элемента, квадрат которого характеризует угловое распределение протонов при реакции срыва.

Полученное выражение (9) указывает на то, что при реакции срыва как в случае захвата нейтрона на основное или одночастичное возбужденное состояние, так и в случае возбуждения коллективных уровней ядра угловое распределение протонов определяется орбитальным моментом l_0 соответствующего одночастичного уровня, как если бы ядро было сферическим.

Таким образом, несмотря на то, что состояние нейтрона, взаимодействующего с поверхностью ядра, представляет собой суперпозицию состояний с различными орбитальными моментами, эти различные состояния не проявляются при измерении углового распределения и в эксперименте должен наблюдаться один максимум вместо ожидаемых трех [11]. Угловое распределение будет совпадать с распределением, полученным в работе Батлера [1] (или, точнее, с результатами Бхатьи [2]).

3. Протонный матричный элемент перехода

Матричный элемент перехода, учитывающий коллективное взаимодейтвие протона в конечном состоянии с поверхностью ядра согласно (4а), 2), (2а) и (5), будет иметь вид

$$M_{\rm p}=\frac{1}{(2\pi)^3}V_{\rm p}R_0^3\sum_{k'l_{\rm n}}\sum_{\mu\mu_{\rm n}}\sum_{m_{\rm n}}[(2l_{\rm n}+1)(2k'+1)]^{1/2}(l_{\rm n}\,200\,|\,l_{\rm n}\,2l_00)\times$$
$$\times(2s\mu\mu_{\rm n}\,|\,2sk'\mu+\mu_{\rm n})(k'l_{\rm n}\mu+\mu_{\rm n}m_{\rm n}\,|\,k'l_{\rm n}JM)\,W(l_02Jk';\,l_{\rm n}s)\times$$
$$\times\langle 0\,|\,\alpha_{2\mu}\,|\,1\rangle\,\langle m_{\rm d}\,|\,\mu_{\rm p}\mu_{\rm n}\rangle\,B_{l_{\rm n}}L^{(p)}_{l_{\rm n}m_{\rm n}},\tag{10}$$

где

$$L^{(p)}_{l_{\rm n}m_{\rm n}}=\int e^{-i\frac{\mathbf{k}_{\rm d}}{2}(\mathbf{R}_0+\mathbf{r}_{\rm n})}\varphi_{\rm d}(|\mathbf{R}_0-\mathbf{r}_{\rm n}|)\,Y_{2\mu}(\theta_{\rm p}\varphi_{\rm p})\,e^{i\mathbf{k}_{\rm p}\left(\mathbf{r}_{\rm p}-\frac{M}{M_f}\mathbf{R}_0\right)}\times$$
$$\times Y_{l_{\rm n}m_{\rm n}}(\theta_{\rm n}\varphi_{\rm n})\,\varphi_{l_{\rm n}}(\beta R_0)\,d\mathbf{r}_{\rm n}\,d\Omega_{\rm n}.\tag{10a}$$

Вычисление интеграла (10а) будем проводить таким же образом, как и вычисление интеграла (6а). Однако для этого необходимо воспользоваться следующими соотношениями, которые можно получить при разложении плоской волны $e^{i(\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2)\mathbf{r}}$ по сферическим функциям Бесселя:

$$i^lj_l(|\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2|\,r)\,Y^*_{lm}(\theta\varphi)=4\pi\sum_{l_1m_1}\sum_{l_2m_2}i^{l_1+l_2}\left[\frac{(2l_1+1)\,(2l_2+1)}{4\pi\,(2l+1)}\right]^{1/2}(l_1l_200\,|\,l_1l_2l0)\times$$
$$\times(l_1l_2m_1m_2\,|\,l_1l_2lm)\,j_{l_1}(k_1r)\,j_{l_2}(k_2r)\,Y^*_{l_1m_1}(\vartheta_1\varphi_1)\,Y^*_{l_2m_2}(\vartheta_2\varphi_2);\tag{11}$$

$$h^{(1)}_l(|\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2|\,r)\,Y^*_{lm}(\theta\varphi)=4\pi\sum_{l_1m_1}\sum_{l_2m_2}\left[\frac{(2l_1+1)\,(2l_2+1)}{4\pi\,(2l+1)}\right]^{1/2}(l_1l_200\,|\,l_1l_2l0)\times$$
$$\times(l_1l_2m_1m_2\,|\,l_1l_2lm)\,h^{(1)}_{l_1}(k_1r)\,i_{l_2}(k_2r)\,Y^*_{l_1m_1}(\vartheta_1\varphi_1)\,Y^*_{l_2m_2}(\vartheta_2\varphi_2)$$
$$\text{при }k_1>k_2,\tag{11a}$$

где $\theta\varphi$, $\vartheta_1\varphi_1$ и $\vartheta_2\varphi_2$ — сферические координаты векторов $\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2$, $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k})_2$ соответственно на сфере единичного радиуса. Функции $h^{(1)}_{l_1}(kr)$ и $i_{l_2}(kr)$ с точностью до фазового множителя — сферические функции Ганкеля первого рода и Бесселя от мнимого аргумента; фазовый множитель выбран таким образом, чтобы эти функции были действительными.

Соотношение (11а) является следствием соотношения (11), если выразить функцию $h^{(1)}_l(kr)$ в виде интеграла по действительной оси. Эти соотношения являются обобщением известных соотношений в теории функций Бесселя для $l=0$ [12].

При вычислении интеграла (10а) сделаем замену переменных $d\mathbf{r}_{\rm n}\,d\Omega_{\rm p}$ на $d\mathbf{r}\,d\Omega_{\rm p}$ и $\mathbf{R}_0-\mathbf{r}_{\rm n}$ на $\mathbf{r}$ и используем соотношение (11а) для функции $\varphi_{l_{\rm n}}(\beta r_{\rm n})=N_{l_{\rm n}}h^{(1)}_{l_{\rm n}}(\beta\,|\mathbf{R}_0-\mathbf{r}|)$.

После несколько длинных преобразований, связанных с применением (11) и (11а) и подобных соотношений, можно провести интегрирование в (10а), и мы получаем следующее выражение для $L^{(p)}_{l_{\rm n}m_{\rm n}}$:

$$L^{(p)}_{l_{\rm n}m_{\rm n}}(\vartheta_{\rm p})=4\pi\,\frac{N_d}{\alpha}\sum_{l_1m_1}\sum_{l_2m_2}i^{l_{\rm n}+l-l_1}\left[\frac{5\,(2l_1+1)\,(2l_2+1)}{4\pi\,(2l+1)\,(2l_{\rm n}+1)}\right]^{1/2}(l_1200\,|\,l_12l0)\times$$
$$\times(l_12m_1\mu\,|\,l_12lm)\,(l_1l_200\,|\,l_1l_2l_{\rm n}0)\,(l_1l_2m_1m_2\,|\,l_1l_2l_{\rm n}m_{\rm n})\times$$
$$\times j_l(kR_0)\,Y_{lm}(\vartheta_k\varphi_k)\,F_{l_1l_2}(\alpha,\beta,q),\tag{12}$$

где

$$F_{l_1 l_2}(\alpha, \beta, q) = \Big\{\varphi_{l_1}(\beta R_0)\, P_{l_2}(\alpha, \beta, q) + e^{-\alpha R_0} \sum_{LL'} i^L \left[(2l_2+1)(2L+1)^2\right]^{1/2} \times$$

$$\times (l_2 L 00 \mid l_2 L L' 0)^2 P_{L'}(\alpha, \beta, q) \Big[(1+\alpha R_0)\, j_L(qR_0) + qR_0 \frac{dj_L(qR_0)}{(qR_0)} H^{(0)}_{Ll_1}(\beta R_0) +$$

$$+ j_L(qR_0)\, H^{(1)}_{Ll_1}(\beta R_0)\Big]\Big\}; \qquad (12а)$$

здесь

$$H^{(0)}_{Ll_1}(\beta R_0) = \left(\varphi_L(\beta R_0)\, i_{l_1}(\beta R_0) - i_L(\beta R_0)\, \varphi_{l_1}(\beta R_0)\right); \qquad (12б)$$

$$H^{(1)}_{Ll_1}(\beta R_0) = \left(i_{l_1}(\beta R_0) \frac{d\varphi_L(\beta R_0)}{d(\beta R_0)} - \varphi_{l_1}(\beta R_0) \frac{di_L(\beta R_0)}{d(\beta R_0)}\right); \qquad (12в)$$

$$P_{l_2}(\alpha, \beta, q) = \int\limits_{-1}^{+1} \frac{P_{l_2}(t)\, dt}{\Delta^2 - 2i\beta q t}. \qquad (12г)$$

$P_{l_2}(t)$ в (12г) — полином Лежандра, а $\Delta^2 = q^2 + \alpha^2 - \beta^2$.

Для первых четырех значений l_2 этот интеграл будет имет следующий вид:

$$P_0(\alpha, \beta, q) = \frac{1}{2\beta q} \operatorname{arctg} \frac{2\beta q}{\Delta^2}, \qquad (13а)$$

$$P_1(\alpha, \beta, q) = \frac{i}{2\beta q}\left(1 - \frac{\Delta^2}{2\beta q} \operatorname{arctg} \frac{2\beta q}{\Delta^2}\right), \qquad (13б)$$

$$P_2(\alpha, \beta, q) = \frac{1}{4\beta q}\left[\frac{3\Delta^2}{2\beta q}\left(1 - \frac{\Delta^2}{2\beta q} \operatorname{arctg} \frac{2\beta q}{\Delta^2}\right) - \operatorname{arctg} \frac{2\beta q}{\Delta^2}\right], \qquad (13в)$$

$$P_3(\alpha, \beta, q) = \frac{i}{4\beta q}\left[5\left(\frac{1}{3} - \frac{\Delta^4}{(2\beta q)^2} + \frac{\Delta^6}{(2\beta q)^3} \operatorname{arctg} \frac{2\beta q}{\Delta^2}\right) -\right.$$

$$\left. - 3\left(1 - \frac{\Delta^2}{2\beta q} \operatorname{arctg} \frac{2\beta q}{\Delta^2}\right)\right]. \qquad (13г)$$

Сферические координаты $\vartheta_k \varphi_k$ в (12) характеризуют угол между векторами $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\rm p} - \mathbf{k}_{\rm d}$ и $\mathbf{q} = \frac{\mathbf{k}_{\rm d}}{2} + \frac{M}{M_f} \mathbf{k}_{\rm p}$. Если пренебречь отдачей остаточного ядра, то $\mathbf{q} = \frac{\mathbf{k}_{\rm d}}{2}$ и ϑ_k связано простым соотношением с углом вылета протона

$$\cos \vartheta_k = \frac{k_{\rm p} \cos \vartheta_{\rm p} - \frac{k_{\rm d}}{2}}{k(\vartheta_{\rm p})}. \qquad (14)$$

Подставляя (12) в (10) и проводя суммирование коэффициентов Клебша — Жордана по магнитным квантовым числам μ, $m_{\rm n}$, спину канала k' с использованием техники Рака, получаем следующее выражение для матричного элемента перехода, учитывающего взаимодействие протона с поверхностью ядра:

$$M_{\rm p}(k, q) = \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_{\rm n} \tilde{g}_{\rm p} \frac{N_d}{\alpha} \sum_{l_1 l_2} \sum_{l l_{\rm n}} \sum_m i^l \sqrt{\frac{(2l_1+1)}{(2l+1)}} (2l_{\rm n}+1)(2l_2+1)(l_1 200 \mid l_1 2 l 0) \times$$

$$\times (l_{\rm n} 200 \mid l_{\rm n} 2 l_0 0)(l_{\rm n} l_2 00 \mid l_{\rm n} l_2 l_1 0)(l_2 l_0 0 m \mid l_2 l_0 l m)(s l_0 \mu_{\rm n} m \mid s l_0 J M) \times$$

$$\times W(l_2 l_{\rm n} l 2;\, l_1 l_0) \langle m_{\rm d} \mid \mu_{\rm n} \mu_{\rm p}\rangle\, j_l(kR_0)\, Y_{lm}(\vartheta_k \varphi_k)\, B_{l_{\rm n}} \times$$

$$\times \left(F_{l_1 l_2}(\alpha, \beta, q) - F_{l_1 l_2}(\varkappa, \beta, q)\right). \qquad (15)$$

Если $q^2 - \beta^2 + \alpha^2 \geqslant 2\beta q$, тогда $P_{l_2}(\alpha, \beta, q) \sim \left(\frac{2\beta q}{\Delta^2}\right)^{l_2}$ и основной вклад в (15) будет давать орбитальный момент $l_2 = 0$. В этом случае выражение (15) значительно упрощается и

$$M_{\text{p}}(k, q) = \frac{1}{2\pi} \tilde{g}_{\text{n}} \tilde{g}_{\text{p}} \sum_{m_0} i^{l_0} \langle m_{\text{d}} \mid \mu_{\text{n}}, \mu_{\text{p}} \rangle (s l_0 \mu_{\text{n}} m_0 \mid s l_0 J M) \, j_{l_0}(kR_0) \, Y_{l_0 m_0}(\vartheta_k \varphi_k) \times$$
$$\times \sum_{l_{\text{n}}} (l_0 200 \mid l_0 2 l_{\text{n}} 0)^2 B_{l_{\text{n}}} (F_{l_{\text{n}} 0}(\alpha, \beta q) - F_{l_{\text{n}} 0}(\varkappa, \beta, q)). \qquad (16)$$

4. Угловое распределение протонов при реакции срыва

Выражение для дифференциального эффективного сечения реакций срыва в борновском приближении имеет следующий вид:

$$d\sigma = \frac{1}{4\pi^2 \hbar^4} M^*_{\text{p}} M^*_{\text{d}} \frac{k_{\text{p}}}{k_{\text{d}}} M^2 \, d\Omega_{\text{p}}, \qquad (17)$$

где M^*_{p} и M^*_{d} — приведенные массы протона и дейтона соответственно. Кроме того, квадрат матричного элемента следует усреднить по триплетным состояниям дейтона и просуммировать по всевозможным состояниям системы после взаимодействия, т. е. по проекциям спина ядра и протона M и μ_{p}. Выполнив указанную выше процедуру для (15), мы получаем следующее выражение для углового распределения протонов реакции (d, p)

$$d\sigma = \frac{\tilde{g}^2_{\text{n}} R^4_0}{\pi (2\pi\hbar)^4} (2J + 1) M^*_{\text{p}} M^*_{\text{d}} \frac{k_{\text{p}}}{k_{\text{d}}} \Big\{ \tilde{g}^2_{\text{n}} Q^2(\alpha, K) \, j_{l_0}(kR_0) \, G^2_{l_0}(\beta) +$$
$$+ \tilde{g}_{\text{n}} \tilde{g}_{\text{p}} \sum_{l} [G^*_{l_0}(\beta) D_{l0}(\alpha, \beta, q) + G_{l_0}(\beta) D^*_{l0}(\alpha, \beta, q)] \, j_{l_0}(kR_0) \, j_l(kR_0) \, Y_{l0}(\vartheta_k) \, Q(\alpha, k) +$$
$$+ \tilde{g}^2_{\text{p}} \sum_{l'l} \sum_{Lm} \left[\frac{(2L+1)(2l+1)}{4\pi (2l'+1)} \right]^{1/2} (lL00 \mid lLl'0)(lLm0 \mid lLl'm) \, D^*_{lm} D_{l'm} \times$$
$$\times j_l(kR_0) \, j_{l'}(kR_0) \, y_{L0}(\varsigma_k) \Big\} \, d\Omega_{\text{p}}, \qquad (18)$$

где

$$G_{l_0}(\beta) = (2l_0 + 1)^{1/2} \sum_{l_{\text{n}}} (l_0 200 \mid l_0 2 l_{\text{n}} 0)^2 \varphi_{l_{\text{n}}}(\beta R_0) B_{l_{\text{n}}}, \qquad (18\text{a})$$

$$D_{lm} = \sum_{l_1 l_2} \sum_{l_{\text{n}}} i^{l - l_0} \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)}{(2l + 1)}} (2l_{\text{n}} + 1)(2l_2 + 1)(l_1 200 \mid l_1 2 l 0) \times$$
$$\times (l_{\text{n}} 200 \mid l_{\text{n}} 2 l_0 0)(l_{\text{n}} l_2 00 \mid l_{\text{n}} l_2 l_1 0)(l_2 l_0 0m \mid l_2 l_0 lm) \times$$
$$\times W(l_2 l_{\text{n}} l 2; l_1 l_0)(F_{l_1 l_2}(\alpha) - F_{l_1 l_2}(\varkappa)) B l_{\text{n}} \frac{N_d}{\alpha}. \qquad (18\text{б})$$

Полученное выражение для углового распределения протонов (18) характеризуется следующими особенностями.

Первый член, связанный с коллективным взаимодействием нейтрона с поверхностью ядра, дает угловое распределение протонов, почти совпадающее с результатами Батлера [1, 2]. Третий член, характеризующий протонное коллективное взаимодействие, дает угловое распределение, не совпадающее с результатами Батлера.

Так как выражение (18) представляет собой суперпозицию сферических функций Бесселя с различными l, угловое распределение значительно усложняется.

Из-за отсутствия обрезающего множителя $\left[\alpha^2 + \left(\mathbf{k}_\mathrm{p} - \frac{\mathbf{k}_\mathrm{d}}{2}\right)^2\right]^{-2} j_l(kR_0)$ с большим значением l будут давать существенный вклад в угловое распределение при больших углах. Второй член характеризует интерференцию между этими двумя процессами. Так как функция $F_{l_1 l_2}$, входящая во второй и третий члены уравнения (18), пропорциональна $\operatorname{arctg}\frac{2\beta q}{\Delta^2}$, угловое распределение, связанное с протонным взаимодействием, имеет резонансный характер с полушириной $\Gamma = 2\beta q \sim \sqrt{2E_\mathrm{d}E_\beta}$ (где E_β — энергия уровня остаточного ядра).

При энергии падающего дейтона $E_\mathrm{d} = 2\left(E_\beta - \frac{\varepsilon_\mathrm{d}}{2}\right)$ полное эффективное сечение достигает своего максимального значения. Ширины этих резонансов будут достаточно широки и могут достигать порядка 10 MeV.

Вдали от резонансных энергий дейтона из-за того, что в (18) и (18а) существенный вклад даст только значение $l_2 = 0$ $\left(\text{ибо } F_{l_1 l_2} \sim \left(\frac{\Gamma}{\Delta^2}\right)^{l_2}\right)$, выражение для дифференциального эффективного сечения значительно упрощается и будет иметь следующий вид:

$$d\sigma = \frac{\tilde{g}_\mathrm{n}^2 R_0^4}{\pi(2\pi\hbar)^4}(2J+1) M_\mathrm{p}^* M_\mathrm{d}^* \frac{k_\mathrm{p}}{k_\mathrm{d}} j_{l_0}^2(kR_0)\{Q^2(K) G_{\mathrm{n}l_0}^2(\beta) +$$
$$+ 2Q(K) G_{\mathrm{n}l_0}(\beta) G_{\mathrm{p}l_0}(\alpha,\beta,\mathrm{q}) Y_{l_0 0}(\vartheta_k) + (2l_0+1) G_{\mathrm{p}l_0}^2(\alpha,\beta,q)\} d\Omega_\mathrm{p}. \qquad (19)$$

В данном случае угловое распределение будет характеризоваться основным максимумом, соответствующим функции $j_{l_0}(kR_0)$, но этот максимум может быть несколько сдвинут из-за наличия интерференционного члена.

Кроме того, следует ожидать существенный вклад в угловое распределение на большие углы. Так как интерференционный член в (18) и (19) при переходе через резонанс изменяет знак, угловое распределение при изменении энергии дейтона в данном случае должно существенно изменяться.

Полученные выражения для углового распределения справедливы не только при возбуждении коллективных уровней, но также и одночастичных. Однако следует учесть, кроме коллективного взаимодействия, также и взаимодействие нуклонов в потенциальной яме [2].

Учитывая, что нейтронный матричный элемент не отличается от матричного элемента, полученного Бхатьей, мы можем записать для дифференциального эффективного сечения с учетом потенциального взаимодействия выражение в относительных единицах в следующей форме:

$$d\sigma = A j_{l_0}^2(kR_0)\{Q^2(K) - 2\sqrt{4\pi}\, Q(K) C(\beta,q) Y_{l_0 0}(\vartheta_k) +$$
$$+ (2l_0+1) C^2(\beta,q)\} d\Omega_\mathrm{p}. \qquad (20)$$

Здесь A — произвольная постоянная; C — параметр, который характеризует эффективность коллективного взаимодействия по отношению к потенциальному. Так как коллективное взаимодействие мало, третий член в (20) не будет играть существенной роли. Однако интерференционный член, как уже говорилось выше, будет изменять угловое распределение, обусловленное потенциальным взаимодействием, и вносить вклад в область больших углов, так что полное угловое распределение будет отличаться от распределения, даваемого формулой Батлера.

Указанные выше эффекты при реакциях срыва следует искать для ядер, которые имеют несколько протонов сверх замкнутой оболочки, чтобы коллективное взаимодействие протона с ядром было по возможности больше, но чтобы оно не вызывало деформации четно-четного ядра.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. **Butler** S. T., Proc. Roy. Soc. A, **208**, 559 (1951).
2. **Bhatia** A., **Huang** K., **Huby** R., **Newns** H. C., Phil. Mag., **43**, 485 (1952); **Huby** R., Proc. Roy. Soc. A, **215**, 385 (1952); **Joshida** S., Prog. Theor. Phys., **10**, 1 (1953).
3. **Tobocman** W., Phys. Rev., **94**, 1655 (1954).
4. **Stratton** T. F., **Blair** I. M., **Famularo** K. F., **Stuart** R. V., Phys. Rev., **98**, 629 (1955); **Заика** Н. И., **Немец** О. Ф., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 1460 (1959).
5. **Sawicki** J., Nucl. Phys., **6**, 575 (1958); **Satchler** G. R., Ann. Phys., **3**, 241 (1958).
6. **Bohr** A., Kgl. Danske Vid. Selskab. Mat.-Fys. Medd., **26**, № 14 (1952); **Bohr** A., **Mottelson** B., Kgl. Danske Vid. Selskab. Mat.-Fys. Medd., **27**, № 16 (1953).
7. **Rosenfeld** L., Nuclear forces.— Amsterdam, 1948.
8. **Королев** А. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 1460 (1959).
9. **Блатт** Дж., **Вайскопф** В., Теоретическая ядерная физика.— ИЛ, Москва, 1954.
10. **Biedenharn** L. S., **Blatt** J. M., **Rose** M. E., Rev. Mod. Phys., **24**, 249 (1952).
11. **Butler** S. T., Phys. Rev., **106**, 272 (1957).
12. **Ватсон** Г. Н., Теория бесселевых функций.— ИЛ, Москва, 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Б. Д. КОНСТАНТИНОВ и В. И. ОВЧАРЕНКО

β-ПЕРЕХОДЫ В СЛАБО ДЕФОРМИРОВАННЫХ ЯДРАХ

Введение

Модель оболочек является хорошим средством при классификации β-переходов по степеням запрещения. Однако она не объясняет существования двух групп значений относительного периода полураспада ft для разрешенных переходов. Для объяснения экспериментально наблюдаемых величин ft привлекается обобщенная модель ядра Бора [1].

На основании этой модели рядом авторов [2—4] было проведено теоретическое рассмотрение β-переходов с учетом взаимодействия нечетного нуклона с поверхностью ядра (в основном, для случая сильного взаимодействия).

В настоящей работе проводится вычисление ядерных матричных элементов с использованием результатов работы [5], где были получены волновые функции и энергетические уровни нечетных ядер в промежуточном варианте связи при приближении к ней со стороны слабой связи. При этом производится учет неадиабатических членов и двухфононных состояний.

Мы будем ограничиваться рассмотрением в нерелятивистском приближении матричных элементов разрешенных и однократно запрещенных β-переходов для скалярного и тензорного взаимодействия нуклонов с электронно-нейтринным полем.

1. Постановка задачи

Для определения относительных периодов полураспада ft необходимо знать ядерные матричные элементы.

В данной работе вычисляются матричные элементы разрешенных и однократно запрещенных β-переходов между ядрами, состоящими из четно-четного сферического ядерного остова и экстрануклона.

Волновые функции такой системы получены в работе [5] в следующем виде:

$$\Psi_{JM}(\mathbf{r}) = \sum_{RsKlN} a_{RsKlN}^{N_0JM} \psi_l(r, k)\, \Phi_N[Rs(K)\,l;\, JM], \tag{1}$$

где $\mathbf{R}$ — момент количества движения поверхности ядра; $\mathbf{s}$ — спин нуклона; $\mathbf{K} = \mathbf{R} + \mathbf{s}$; $\mathbf{l}$ — орбитальный момент нуклона; $\mathbf{J}$ — полный момент ядра; M — его проекция; N — число фононов и N_0 — порядок коллективного уровня.

В выражении (1) $\psi_l(r, k)$ — радиальная часть волновой функции нуклона, движущегося в сферически-симметричном поле $V(r)$. Угловая и спиновая части волновой функции нуклона $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ и $\chi_s^{m_s}$ включены в $\Phi_N[Rs(K)\,l;\, JM]$.

Волновые функции $\Phi_N[Rs(K)\,l;\, JM]$ соответствуют определенной схеме сложения моментов и образуют полную систему ортогональных функций

$$\Phi_N[Rs(K)l;\,JM] = \sum_{m,\,m_s} (KlM-m\,m\,|\,KlJM)\times$$

$$\times\,(RsM-m-m_s m_s\,|\,RsKM-m)\,Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\,\chi_s^{m_s}\,\Phi_N^{M-m-m_s}(R), \qquad (2)$$

где $\Phi_N^{M-m-m_s}(R)$ — волновая функция четно-четного остова со спином R в пространстве чисел заполнения фононов N.

Введем обозначения

$$T^{Jn}_{l'l''}(\tau) = \frac{(l'\,200\,|\,l'2l''0)\,\psi_{l'}(R_0)\,\psi_{l''}(R_0)}{(W_J - E_{l''n} + \tau)}, \qquad (3а)$$

$$\varepsilon_{l2} = 2\tilde{g}^2\sum_{l'}\left[T^{J2}_{ll'}(0)\right]^2(W_J - E_{l'2}), \qquad (3б)$$

$$N(W_J,\,l_0) = 1 + \tilde{g}^2\sum_{l}\left[T^{J1}_{l_0l}(\varepsilon_{l2})\right]^2 + 2\tilde{g}^4\sum_{ll'}\left[T^{J1}_{l_0l}(\varepsilon_{l2})\,T^{J2}_{ll'}(0)\right]^2, \qquad (3в)$$

$$\tilde{g}^2 = kR_0\left(\frac{\hbar}{2B\omega}\right)^{1/2}\left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2}, \qquad (3г)$$

и

$$E_{ln} = E_l + n\hbar\omega_2, \qquad (3д)$$

где E_l — одночастичный уровень; $\hbar\omega_2$ — коллективный уровень, а R_0 — радиус ядра.

Тогда в предположении, что имеются только два поверхностных кванта возбуждения, амплитуды $a^{N_0JM}_{RsKlN}$ для без-, одно- и двухфононных состояний имеют вид

$$a^J_{l_0l} = \frac{\delta_{ll_0}}{\sqrt{N(W_J,\,l_0)}}, \qquad (4а)$$

$$B^{l_0J}_{2Kl} = -\tilde{g}\,(2K+1)^{1/2}\,W(l_02JK;\,ls)\,(2l_0+1)^{1/2}\,T^{J1}_{l_0l}(\varepsilon_{l2})\,a^J_{l_0l_0}, \qquad (4б)$$

$$C^{l_0J}_{RKl} = \sqrt{2}\;\tilde{g}^2\sum_{l'}(2K+1)^{1/2}(2R+1)^{1/2}\,W(KRJl_0;\,sl)\,W(2Rl'l_0;\,2l)\times$$

$$\times\,(2l_0+1)^{1/2}(2l'+1)^{1/2}\,T^{J1}_{l_0l'}(\varepsilon_{l2})\,T^{J2}_{l'l}(0)\,a^J_{l_0l_0}. \qquad (4в)$$

При этом момент l_0 определяется из неравенства

$$J-\frac{1}{2}\leqslant l_0\leqslant J+\frac{1}{2} \qquad (5)$$

с учетом четности уровня, а энергия определяется из уравнения

$$W_J = E_{l_0} + \tilde{g}^2\sum_{l}\frac{(l_0\,200\,|\,l_0\,2l0)^2\,\psi_l^2(R_0)\,\psi_{l_0}^2(R_0)}{W_J - E_l - \hbar\omega_2 - \varepsilon_{l2}(W_J)}. \qquad (6)$$

На основании такой модели мы и будем вычислять ядерные матричные элементы.

2. Вычисление ядерных матричных элементов

В этом разделе будут вычислены квадраты ядерных матричных элементов разрешенных и однократно запрещенных β-переходов в случае волновых функций (1).

Разрешенные переходы

Для разрешенных переходов вычисляются квадраты ядерных матричных элементов вида:

$$\left|\int 1\right|^2 = \frac{1}{2J+1}\sum_{M=-J}^{+J}\ \sum_{M'=-J'}^{+J'}\left|\int \Psi^{*(f)}_{J'M'}\,\Psi^{(i)}_{JM}\,d\tau\right|^2, \tag{7}$$

$$\left|\int \vec{\sigma}\right|^2 = \frac{1}{2J+1}\sum_{M=-J}^{+J}\ \sum_{M'=-J'}^{+J'}\left|\int \Psi^{*(f)}_{J'M'}\,\vec{\sigma}\,\Psi^{(i)}_{JM}\,d\tau\right|^2, \tag{8}$$

где $\Psi^{(f)}_{J'M'}$ — волновая функция дочернего ядра с моментом J'; $\Psi^{(i)}_{JM}$ — волновая функция начального ядра с моментом J.

Вычисление квадрата матричного элемента (7) связано с суммированием по магнитным квантовым числам m и m_s произведений коэффициентов Клебша—Жордана и суммированием по моментам R, K и l коэффициентов Рака. Результат этого суммирования следующий:

$$\left|\int 1\right|^2 = \left[a^{J'}_{l'_0 l'_0}\,a^{J}_{l_0 l_0}\,I^{0}_{l'_0,\,l_0} + \sum_{l}\frac{B^{J'}_{ll'_0}\,B^{J}_{ll_0}}{(2l_0+1)}\,I^{0}_{l,l} + \sum_{l,l'}\frac{C^{J'l'_0}_{ll'}\,C^{Jl_0}_{ll'}}{(2l_0+1)\,(2l'+1)}\,I^{0}_{ll}\right]^2 \delta_{J'J}\,\delta_{l'_0 l_0}\,. \tag{9}$$

где величины $a^{J}_{l_0 l_0}$, B^{J}_{l,l_0} и $C^{Jl_0}_{l,l'}$ обозначают

$$a^{J}_{l_0 l_0} = \frac{1}{\sqrt{N\,(W_J,\,l_0)}}, \tag{10а}$$

$$B^{J}_{ll_0} = -\,\tilde{g}\,(2l_0+1)^{1/2}\,T^{J1}_{l_0 l}\,(\varepsilon_{l2})\,a^{J}_{l_0 l_0}, \tag{10б}$$

$$C^{Jl_0}_{ll'} = \sqrt{2}\,\tilde{g}^2\,(2l_0+1)^{1/2}\,(2l'+1)^{1/2}\,T^{J1}_{l_0 l'}\,(\varepsilon_{l2})\,T^{J2}_{l'l}\,(0)\,a^{J}_{l_0 l_0}, \tag{10в}$$

а $I^{\lambda}_{l',l}$ — следующий интеграл:

$$I^{\lambda}_{l',l} = \int \psi^{*(f)}_{l'}\,(r,\ k)\,\psi^{(i)}_{l}\,(r,\,k)\,r^{\lambda+2}\,dr, \tag{11}$$

в котором $\psi_l\,(r,\,k)$ — радиальные волновые функции нуклона, движущегося в поле ядра $V\,(r)$.

При вычислении выражения (8) определялись сначала, следуя [6], матричные элементы вида

$$(\alpha' J' M' \,|\, \mathbf{s} \,|\, \alpha J M)$$

в следующей схеме сложения моментов:

$$\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{s} + \mathbf{l} = \mathbf{K} + \mathbf{l}.$$

Выполняя затем суммирование по квантовым числам моментов R, K и l произведений коэффициентов Рака, получаем результат:

$$\left|\int \vec{\sigma}\right|^2 = 4\,(2J'+1)\,[s\,(s+1)\,(2s+1)]\,W^2\,(J'1\,l_0 s;\ Js)\,\times$$
$$\times\left\{a^{J'}_{l'_0 l'_0}\,a^{J}_{l_0 l_0}\,I^{0}_{l'_0 l_0} + \sum_{l}\frac{B^{J'}_{ll'_0}\,B^{J}_{ll_0}}{(2l_0+1)}\,I^{0}_{ll} + \sum_{ll'}\frac{C^{J'l'_0}_{ll'}\,C^{Jl_0}_{ll'}}{(2l_0+1)\,(2l'+1)}\,I^{0}_{ll}\right\}^2 \delta_{l'_0 l_0}\,. \tag{12}$$

Как видно из формул (9) и (12), для разрешенных переходов мы получаем обычные правила отбора по J $\left(\Delta J = 0\right.$ для $\left|\int 1\right|^2$ и $\Delta J = 0, \pm 1$ для $\left.\left|\int \vec{\sigma}\right|^2\right)$ и сохранение четности $l'_0 = l_0$.

Запрещенные переходы первого порядка

В этом случае необходимо вычислить квадраты следующих матричных элементов:

$$\int \mathbf{r}, \quad \int (\vec{\sigma}\mathbf{r}), \quad \int (\vec{\sigma}\times\mathbf{r}) \quad \text{и} \quad \int B_{kj},$$

где

$$B_{kj} = \sigma_k x_j + \sigma_j x_k - \frac{2}{3}\,\delta_{kj}\,(\vec{\sigma}\mathbf{r}).$$

При вычислении $\left|\int \mathbf{r}\right|^2$ радиус-вектор **r** рассматривается как тензорный оператор ранга один, компоненты которого выражаются через сферические гармоники

$$r_m = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, r Y_{1m}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y_{1,m}(\mathbf{r}).$$

Используя выражение для интеграла от трех сферических функций [7] и проводя вычисления, аналогичные тем, при помощи которых было получено выражение (9), находим

$$\left|\int \mathbf{r}\right|^2 = \frac{4\pi}{3}\sum_{m=-1}^{+1}\left|\int Y_{1,m}(\mathbf{r})\right|^2 = (2J'+1)\,W^2(sl_0'J1;\; J'l_0)\,Q(J',\,J;\; l_0',\,l_0), \tag{13}$$

где

$$\begin{aligned} &Q(J',\,J;\; l_0',\,l_0) = \\ &= [a^{J'}_{l_0'l_0'}\, a^{J}_{l_0l_0}\,(2l_0+1)^{1/2}\,(1l_000\,|\,1l_0l_0'0)\, I^1_{l_0'\,l_0} + \\ &+ \sum_{ll'} B^{J'}_{l'l_0'} B^{J}_{ll_0}\,(2l+1)^{1/2}\,(1l00\,|\,1ll'0)\, W(2l_0'l1;\; l'l_0)\, I^1_{l'l} + \\ &+ \sum_{\substack{ll'\\ l_1l_2}} C^{J'l_0'}_{l'l_1} C^{Jl_0}_{ll_2}\,(2l+1)^{1/2}\,(1l00\,|\,1ll0)\, W(2l_0'l_21;\; l_1l_0)\, W(2l'l_21;\; l_1l)\, I^1_{l'l}\,]^2. \end{aligned} \tag{14}$$

Для вычисления остальных матричных элементов удобно записать операторы $(\vec{\sigma}\mathbf{r})$, $(\vec{\sigma}\times\mathbf{r})$ и B_{kj} следующим образом:

$$(\vec{\sigma}\mathbf{r}) = \sum_{m=-1}^{+1}(-1)^m \sigma_m r_{-m} = -\sqrt{3}\sum_{m=-1}^{+1}(11m,-m\,|\,1100)\,\sigma_m r_{-m},$$

$$(\vec{\sigma}\times\mathbf{r}) = i\sqrt{2}\sum_{q=-1}^{+1}(11m-q,\,q\,|\,111m)\,\sigma_q r_{m-q} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\,Y_{1,m}(\vec{\sigma}\mathbf{r})$$

и

$$\sum_{kj}\left|\int B_{kj}\right|^2 = \frac{4\pi\cdot 8}{15}\sum_{m=-2}^{+2}\left|\int Y_{2m}(\vec{\sigma})\right|^2,$$

$$Y_{2m}(\vec{\sigma}) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sum_{q=-1}^{+1}(11m-q,\;q\,|\,112q)\,\sigma_q\, r_{m-q}.$$

Такая запись позволяет легко пользоваться выражениями для формфакторов запрещенных переходов первого порядка, приведенными в работе [8]; с другой стороны, она дает возможность применить метод вычисления матричных элементов произведений тензорных операторов [7]. Используя этот метод, получаем

$$\left|\int(\vec{\sigma}\mathbf{r})\right|^2=\frac{3}{2J+1}\left|{}^{J'l'_0}\mathfrak{M}_0^{Jl_0}\right|^2; \tag{15}$$

$$\left|\int(\vec{\sigma}\times\mathbf{r})\right|^2=\frac{4\pi}{3}\sum_{m=-1}^{+1}\left|\int Y_{1m}(\vec{\sigma}\times\mathbf{r})\right|^2=\frac{2}{2J+1}\left|{}^{J'l'_0}\mathfrak{M}_1^{Jl_0}\right|^2, \tag{16}$$

$$\sum_{kj}\left|\int B_{kj}\right|^2=\frac{32\pi}{15}\sum_{m=-2}^{+2}\left|\int Y_{2m}(\vec{\sigma})\right|^2=\frac{4}{2J+1}\left|{}^{J'l'_0}\mathfrak{M}_2^{Jl_0}\right|^2, \tag{17}$$

где

$$\begin{aligned}{}^{J'l'_0}\mathfrak{M}_\varkappa^{Jl_0}=(-1)^{l_0-l'_0+1}\,2\left[(2J'+1)(2J+1)(2\varkappa+1)\right]^{1/2}\left[s(s+1)(2s+1)\right]^{1/2}\times\\ \times\begin{Bmatrix}\varkappa & J' & J\\ 1 & s & s\\ 1 & l'_0 & l_0\end{Bmatrix}Q(J',\ J;\ l'_0,\ l_0).\end{aligned} \tag{18}$$

Из коэффициента Рака, входящего в (13), и 9-символа [7], входящего в (18), следуют правила отбора по J:

$$J'-J=0 \qquad \text{для } \left|\int(\vec{\sigma}\mathbf{r})\right|^2,$$

$$J'-J=0,\ \pm1 \qquad \text{для } \left|\int\mathbf{r}\right|^2 \text{ и } \left|\int(\vec{\sigma}\times\mathbf{r})\right|^2,$$

$$J'-J=0,\ \pm1,\ \pm2 \text{ для } \sum_{kj}\left|\int B_{kj}\right|^2.$$

Выражение $Q(J';\ J;\ l'_0,\ l_0)$ отлично от нуля, когда

$$l'_0-l_0=2n+1,$$

где n — целое число. Таким образом, запрещенные переходы первого порядка происходят с изменением четности.

В выражения для матричных элементов входят радиальные интегралы (11). Их вычисление дано в приложении.

В качестве примера был рассмотрен β^--переход ${}_{50}\mathrm{Sn}_{71}\to{}_{51}\mathrm{Sb}_{70}$. Этот переход принадлежит к группе разрешенных затрудненных переходов с изменением спина ядра на единицу.

Для численных расчетов были взяты следующие параметры: радиус ядра вычислялся по формуле

$$R_0=(1{,}27\cdot A^{1/3}+0{,}6)\cdot10^{-13}\ \text{см},$$

энергия первого коллективного уровня четно-четного ядра $\hbar\omega_2=1{,}3$ MeV [9].

Константа связи экстрануклона с поверхностью подбиралась таким образом, чтобы получить экспериментальное значение энергии отделения экстрануклона. С такими параметрами было вычислено значение квадрата матричного элемента $\left|\int\vec{\sigma}\right|^2=1{,}35\cdot10^{-2}$.

Для этого значения квадрата матричного элемента получаем $(\lg ft)_{\text{теор}}=5{,}549$; экспериментальное значение $\lg ft$ по [10] равно 5,0.

Как видно из сравнения экспериментальных данных с теоретическими, учет коллективных эффектов дает довольно хорошее согласие с экспериментом.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность А. М. Королеву за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Приложение

Вычисление радиальных интегралов

В выражения для ядерных матричных элементов входят интегралы вида

$$I^{\lambda}_{l'l} = \int\limits_0^{\infty} \psi^{*(f)}_{l'} \psi^{(i)}_{l} r^{\lambda+2}\, dr. \qquad (\text{П1})$$

Для вычисления такого интеграла необходимо знать радиальные волновые функции протона и нейтрона.

Нормированные радиальные волновые функции нейтрона, движущегося в поле, имеющем вид сферической прямоугольной ямы глубиной V_0, даются выражениями [11]:

$$\psi_l(r) = A_l J_{l+1/2}(kr)(kr)^{-1/2}, \qquad r < R_0, \qquad (\text{П2})$$

$$\psi_l(r) = B_l K_{l+1/2}(\alpha r)(\alpha r)^{-1/2}, \qquad r > R_0, \qquad (\text{П3})$$

где $J_{l+1/2}(kr)$ — обычная функция Бесселя полуцелого порядка; $K_{l+1/2}(\alpha r)$ — модифицированная функция Ханкеля, а

$$k = \sqrt{\frac{2M(V_0 - |E_l|)}{\hbar^2}}, \qquad \alpha = \sqrt{\frac{2M|E_l|}{\hbar^2}};$$

$$A_l = \left\{\frac{2k^3}{(kR_0)^2\left[\frac{K_{l-1/2}(\alpha R_0) K_{l+3/2}(\alpha R_0)}{K^2_{l+1/2}(\alpha R_0)} J^2_{l+1/2}(kR_0) - J_{l-1/2}(kR_0) J_{l+3/2}(kR_0)\right]}\right\}^{1/2}, \qquad (\text{П4})$$

$$B_l = \left\{\frac{2\alpha^3}{(\alpha R_0)^2\left[\frac{K_{l-1/2}(\alpha R_0) K_{l+3/2}(\alpha R_0)}{K^2_{l+1/2}(\alpha R_0)} J^2_{l+1/2}(kR_0) - J_{l-1/2}(kR_0) J_{l+3/2}(kR_0)\right]}\right\}^{1/2} \times$$

$$\times \frac{J_{l+1/2}(kR_0)}{K_{l+1/2}(\alpha R_0)}. \qquad (\text{П5})$$

Для нахождения волновых функций протона будем решать уравнение Шредингера с таким потенциалом:

$$V(r) = -V'_0 \quad \text{для} \quad r < R_0, \qquad (\text{П6})$$

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} \quad \text{для} \quad r > R_0. \qquad (\text{П7})$$

Решение во внутренней области, регулярное в точке $r = 0$, дается функцией Бесселя:

$$\psi_l(r) = C_l J_{l+1/2}(\beta r)(\beta r)^{-1/2}, \; r < R_0, \qquad (\text{П8})$$

где

$$\beta = \sqrt{\frac{2M(V'_0 - |E'_l|)}{\hbar^2}}.$$

Решение во внешней области, конечное при $r \to \infty$, имеет вид

$$\psi_l(r) = D_l \frac{W_{b,l+1/2}(\gamma r)}{(2\gamma r)}, \; r > R_0, \qquad (\text{П9})$$

где

$$\gamma = \sqrt{\frac{2M|E'l|}{\hbar^2}}, \; b = -\frac{2MZe_2}{\hbar^2 2\gamma},$$

а $W_{b,l+1/2}(2\gamma r)$—функция Уиттекера [12].

Интегралы, включающие $W_{b,\, l+{}^1/_2}(2\gamma r)$, имеют довольно сложный вид. Однако известно [12], что

$$W_{b,\, l+{}^1/_2}(x) = e^{-\frac{1}{2}x} x^b \{1 + O(x^{-1})\} \tag{П10}$$

при $|\arg x| < \pi$ и $x \to \infty$ и

$$\int\limits_x^\infty t^{n-1} e^{-t}\, dt = x^{\frac{1}{2}(n-1)} e^{-\frac{1}{2}x} W_{{}^1/_2(n-1),\ {}^1/_2 n}(x). \tag{П11}$$

Последнее равенство справедливо для любых n.

Оценивая $2\gamma R_0$, можно показать, что в достаточно широком интервале энергетических уровней $2\gamma R_0 > 1$. Это позволяет взять вместо точного решения (П9) его асимптотическое выражение

$$\psi_l(r) = D_l\,(2\gamma r)^{b-1} e^{-\gamma r},\ r > R_0. \tag{П12}$$

Пользуясь формулами (П10) и (П11), из условия равенства решений (П8) и (П12) в точке R_0 и условия нормировки получаем следующие выражения для постоянных C_l и D_l:

$$C_l = \left\{\frac{2\beta^3}{(\beta R_0)^2\left[\left(1 + \frac{1}{\gamma R_0}\right) J^2_{l+{}^1/_2}(\beta R_0) - J_{l-{}^1/_2}(\beta R_0)\, J_{l+{}^3/_2}(\beta R_0)\right]}\right\}^{{}^1/_2}, \tag{П13}$$

$$D_l = \left\{\frac{2\,(2\gamma)^3}{(2\gamma R_0)^2\left[\left(1 + \frac{1}{\gamma R_0}\right) J^2_{l+{}^1/_2}(\beta R_0) - J_{l-{}^1/_2}(\beta R_0)\, J_{l+{}^3/_2}(\beta R_0)\right]}\right\}^{{}^1/_2} \times$$
$$\times \frac{J_{l+{}^1/_2}(\beta R_0)}{(2\gamma R_0)^{b-{}^1/_2} e^{-\gamma R_0}}. \tag{П14}$$

Зная волновые функции, вычислим интеграл (П1), который может быть представлен следующим образом:

$$I^\lambda_{l'l} = I^{\lambda(1)}_{l'l} + I^{\lambda(2)}_{l'l}, \tag{П15}$$

где

$$I^{\lambda(2)}_{l'l} = \int\limits_{R_0}^\infty \psi^{*(f)}_{l'} \psi^{(i)}_l r^{\lambda+2}\, dr = D_{l'} B_l \frac{\sqrt{\pi} R_0^\lambda (2\gamma R_0)^b}{2^2 \alpha (\alpha + \gamma)\gamma} e^{-(\alpha+\gamma)R_0}, \tag{П16}$$

а интеграл

$$I^{\lambda(1)}_{l'l} = \int\limits_0^{R_0} \psi^{*(f)}_{l'} \psi^{(i)}_l r^{\lambda+2}\, dr$$

вычислен для случаев

$$\lambda = 0,\quad l' = l,$$

$$\lambda = 1,\quad l' = l \pm 1.$$

Вводя обозначения

$$G_{l-k+{}^1/_2}(a,\ b) = \int\limits_0^{R_0} r J_{l-k+{}^1/_2}(ar)\, J_{l-k+{}^1/_2}(br)\, dr =$$
$$= \frac{bR_0 J_{l-k+{}^1/_2}(aR_0)\, J_{l-k-{}^1/_2}(bR_0) - aR_0\, J_{l-k-{}^1/_2}(aR_0)\, J_{l-k+{}^1/_2}(bR_0)}{a^2 - b^2} \tag{П17}$$

$$H_{l+n+1/2,\ l+n-1/2}(a, b) = \int\limits_0^{R_0} r^2 J_{l+n+1/2}(ar)\, J_{l+n-1/2}(br)\, dr =$$

$$= \sum_{k=-1}^{l+n} (-1)^{k-1} \frac{2\,(l+n-k+1/2)}{a^{\frac{1+(-1)^{k-1}}{2}}\ b^{\frac{1+(-1)^{k}}{2}}}\, G_{l+n-k+1/2}(a, b) +$$

$$+ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{(ab)^{1/2}} \cdot \frac{\sin (a-b) R_0 - (a-b) R_0 \cos (a-b) R_0}{(a-b)^2} +$$

$$+ (-1)^{l+n} \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{(ab)^{1/2}} \cdot \frac{\sin (a+b) R_0 - (a+b) R_0 \cos (a+b) R_0}{(a+b)^2}\,, \tag{П18}$$

олучаем выражения для $I_{l'l}^{\lambda(1)}$ для упомянутых случаев

$$I_{ll}^{0(1)} = \frac{A_l C_l}{(\beta k)^{1/2}}\, G_{l+1/2}(\beta, k), \tag{П19}$$

$$I_{l+1,l}^{1(1)} = \frac{C_{l+1} A_l}{(\beta k)^{1/2}}\, H_{l+1+1/2,\ l+1-1/2}(\beta, k), \tag{П20}$$

$$I_{l-1,l}^{1(1)} = \frac{C_{l-1} A_l}{(\beta k)^{1/2}}\, H_{l+1/2,\ l-1/2}(k, \beta). \tag{П21}$$

Постоянные A_l, B_l, C_l, D_l даются соответственно выражениями (П4), (П5), (П13) (П14).

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Bohr A., Kgl. Danske Vid. Selskab. Mat.-Fys. Medd., **26**, № 14 (1952) (См. перев. «Пробл. соврем. физ.», Сб. перев. и обз. ин. период. лит., № 9.— ИЛ, М., 1955).
2. Borh A., Mottelson B., Kgl. Danske Vid. Selskab. Mat.-Fys. Medd., **27**, № 16 (См. перев. «Пробл. соврем. физ.», Сб. перев. и обз. ин. период. лит., № 9.— ИЛ, М., 1955).
3. Redlich M., Wigner E., Phys. Rev., **95**, 122 (1954).
4. Nilsson S. G., Kgl. Danske Vid. Selskab. Mat.-Fys. Medd., **29**, № 16 (1955) (См. перев.: Деформация атомных ядер. Под ред. Л. Слива.— ИЛ, М., 1958).
5. Королев А. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 1492 (1959).
6. Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров.— ИЛ, М., 1949.
7. Эдмондс А., Деформация атомных ядер. Под ред. Л. Слива.— ИЛ, М., 1958.
8. Конопинский Е., Бета- и гамма-спектроскопия.— Физматгиз, М., 1959.
9. Scharff-Goldhaber G., Phys.-Rev., **90**, 587 (1953).
10. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Схемы распада радиоактивных ядер.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1958.
11. Шифф Л., Квантовая механика.— ИЛ, М., 1957.
12. Уиттекер Е. Т., Ватсон Г. Н., Курс современного анализа, ч. II.— ГТТИ, М.—Л., 1934.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

Ю. Л. ГУРИН, А. М. КОРОЛЕВ и Б. Д. КОНСТАНТИНОВ

МАГНИТНЫЕ И КВАДРУПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ СЛАБО ДЕФОРМИРОВАННЫХ ЯДЕР

Для проверки правильности обобщенной модели ядра в работе [1 были вычислены магнитные и квадрупольные моменты деформированны ядер в случае сильного коллективного взаимодействия нуклонов с ядром В работе [2] было проведено вычисление этих величин для случая промежуточной связи экстрануклона с поверхностью ядра для нечетных ядер близких к магическим ядрам. Однако в ней не было проведено сравнени теории с экспериментом для достаточно большого числа ядер, что необходимо для проверки правильности фононной трактовки коллективных возбуждений ядра в обобщенной модели.

Так как полученные величины зависят от нескольких параметро теории, то эти параметры следует определить из других экспериментальных данных так, чтобы получаемые результаты были однозначны. Этой задаче и посвящена данная работа.

В ней рассматриваются магнитные и квадрупольные моменты нечетных ядер, состоящих из четно-четного сферического остова и экстрануклона. Волновые функции и энергетические уровни таких ядер в двухфононном приближении и варианте промежуточной связи получены в работе [3].

Полученное выражение для магнитных и квадрупольных моменто имеет следующий вид [2]:

$$\mu = \mu_1 - \mu_2, \tag{1}$$

где

$$\mu_1 = J\Big[g_J a^2_{l_0 l_0} + \sum_{l,\,j} g_j (2j+1)\, W^2(2jl_0s;\, Jl)\, B^2_{ll_0} + \\ + \sum_{R,\,l,\,j} g_j (2j+1)(2R+1)\, W^2(Rjl_0s;\, Jl)\, Q_{l_0l}\Big], \tag{2}$$

$$\mu_2 = J\Big[\sum_{l,\,j} (g_j - g_R)(2j+1)\frac{J(J+1) - j(j+1) + 6}{2J(J+1)}\, W^2(2jl_0s;\, Jl)\, B^2_{ll_0} + \\ + \sum_{R,\,l,\,j} (g_j - g_R)(2j+1)(2R+1)\frac{J(J+1) + R(R+1) - j(j+1)}{2J(J+1)} \times \\ \times W^2(Rjl_0s;\, Jl)\, Q_{l_0l}\Big]. \tag{3}$$

Полный квадрупольный момент таких ядер равен:

$$Q = Q_s + Q_p, \tag{4}$$

где Q_s — квадрупольный момент, обусловленный деформацией ядерной поверхности; Q_p — квадрупольный момент, обусловленный внешним нуклоном, причем

$$Q_s = 6Z(5\pi)^{-1/2} R_0^2 e_2 (2J+1)^{1/2} (2J\,0J\,|\,2JJJ)\, W(sl_0\,J2;\, Jl_0) \times \\ \times \Big[a_{l_0l_0} B_{l_0l_0} + \sqrt{2}\sum_{ll'} W(2l_0\,l2;\, l'l_0)\, B_{ll_0} C^{l_0}_{ll'}\Big]; \tag{5}$$

$$Q_p = 2\,(2J+1)^{1/2}\,(2J\,0J\,|\,2JJJ)\,W\,(sl_0\,J2;\,Jl_0)\times$$
$$\times\Big[(2l_0+1)^{1/2}\,(2l_0\,00\,|\,2l_0\,l_0 0)\,I_{l_0 l_0}\,a^2_{l_0 l_0}+$$
$$+\sum_{ll'}(2l+1)^{1/2}\,(2l00\,|\,2ll'0)\,W\,(2l_0\,l'\,2;\,ll_0)\,I_{l'l}\,B_{l'l_0}\,B_{ll_0}+$$
$$+\sum_{ll'l_1l_2}(2l+1)^{1/2}\,(2l00\,|\,2ll'0)\,W\,(2l_2\,l_0 2;\,l_0 l_1)\,W\,(2l_2\,l'2;\,ll_1)\,I_{l'l}\,C^{l_0}_{l'l_1}\,C^{l_0}_{ll_2}\Big], \quad (6)$$

де

$$I_{l'l}=\int\psi^*_{l'}(r,\,k)\,\psi_l\,(r,\,k)\,r^4\,dr. \quad (7)$$

Выражения для амплитуд $a_{l_0 l_0}$, B_{ll_0}, $C^{l_0}_{ll'}$ без-, одно- и двухфононных остояний соответственно даны в работе [2].

Энергия основного состояния ядра, входящего в выражение для мплитуд, определяется из уравнения [3]:

$$W_J = E_{l_0}+\widetilde{g}^2\sum_l\frac{(l_0\,200\,|\,l_0\,2l0)^2\,\psi^2_l\,(R_0)\,\psi^2_{l_0}\,(R_0)}{W_J-E_l-\hbar\omega-2\widetilde{g}^2\alpha_{l2}\,(W_J)}. \quad (8)$$

Для численных расчетов были выбраны следующие ядра: ${}_{38}\mathrm{Sr}^{87}$, ${}_{40}\mathrm{Zr}^{91}$, ${}_{2}\mathrm{Mo}^{95}$, ${}_{56}\mathrm{Ba}^{135}$, ${}_{56}\mathrm{Ba}^{137}$, ${}_{60}\mathrm{Nd}^{143}$, ${}_{60}\mathrm{Nd}^{145}$, ${}_{80}\mathrm{Hg}^{199}$, ${}_{80}\mathrm{Hg}^{201}$, ${}_{82}\mathrm{Pb}^{207}$, имеющие один или несколько нейтронов сверх замкнутой оболочки и ${}_{27}\mathrm{Co}^{59}$, ${}_{29}\mathrm{Cu}^{63}$, ${}_{9}\mathrm{Jn}^{115}$, ${}_{51}\mathrm{Sb}^{121}$, ${}_{81}\mathrm{Tl}^{203}$ и ${}_{83}\mathrm{Bi}^{209}$ с одним или несколькими протонами сверх замкнутой оболочки.

При вычислении величин магнитных и квадрупольных моментов необходимо определить из других экспериментальных данных следующие параметры теории: радиус ядра R_0, глубину потенциальной ямы V_0, энергию первого коллективного уровня $\hbar\omega$ четно-четного ядра и величину константы связи нуклона с поверхностью ядра $\widetilde{g}$.

Радиус ядра R_0 вычислялся по формуле:

$$R_0=(1{,}27\,A^{1/3}+0{,}6)\cdot 10^{-13}\ \text{см}.$$

Глубина потенциальной ямы V_0 определялась по энергии связи последнего нуклона четно-четного ядра [4]. В случае же протонов при определении глубины ямы V_0 вводилась поправка на эффект кулоновского взаимодействия экстрапротона с четно-четным остовом. Энергия связи нуклона определялась как разность экспериментальных значений энергии связи нечетного и четно-четного ядер [5—7].

Исключение составляют ядра ${}_{60}\mathrm{Nd}^{145}$, ${}_{56}\mathrm{Ba}^{135}$ и ${}_{56}\mathrm{Ba}^{137}$. Энергия связи экстранейтрона ${}_{60}\mathrm{Nd}^{145}$ оценивалась следующим образом. Если рассмотреть соседние нечетные ядра, то все они имеют почти одинаковую энергию связи последнего нейтрона:

$$W_J\,(\mathrm{Nd}^{143})=-6{,}001\ \mathrm{MeV};\quad W_J\,(\mathrm{Nd}^{147})=-5{,}732\ \mathrm{MeV};$$
$$W_J\,(\mathrm{Nd}^{149})=-5{,}853\ \mathrm{MeV}.$$

Так как структура ядра ${}_{60}\mathrm{Nd}^{145}$ не отличается от структуры соседних нечетных ядер, то энергия связи экстранейтрона ${}_{60}\mathrm{Nd}^{145}$ была взята в этой же области значений равной W_J $(\mathrm{Nd}^{145}) = -5{,}850$ MeV. Энергия связи нейтрона для ядер ${}_{56}\mathrm{Ba}^{135}$ и ${}_{56}\mathrm{Ba}^{137}$ бралась из [8].

Энергия коллективного уровня $\hbar\omega$ бралась из экспериментальных данных [9]. При вычислении магнитного и квадрупольного моментов ядра ${}_{83}\mathrm{Bi}^{209}$ значение $\hbar\omega$ было оценено по гидродинамической модели.

Величина константы связи экстрануклона с поверхностью ядра $\widetilde{g}$ выбиралась таким образом, чтобы энергия основного состояния ядра, определяемая из уравнения (8), совпадала с экспериментальным значением. При вычислении магнитного и квадрупольного моментов ядер, нечетных по протонам, параметром теории была величина $G = \tilde{g}\varphi_l^2(\beta R_0$ Этот выбор обусловлен тем обстоятельством, что учет кулоновского взаимодействия в $\varphi_l^2(\beta R_0)$ приводит к вычислительным трудностям. Так ка $\varphi_l^2(\beta R_0)$ слабо зависит от l, можно вынести из-под знака сумм в (8) среднее значение $\varphi_l^2(\beta R_0)$.

Таблица 1

Магнитные и квадрупольные моменты ядер, нечетных по нейтронам

Ядро	Z	N	A	Основное состояние	μ (я. м.) одночаст.	μ (я. м.) теорет.	μ (я. м.) эксперим.	Q, $e \times 10^{-24}$ см² теорет.	Q, $e \times 10^{-24}$ см² эксперим.
Sr	38	49	87	$g_{9/2}$	—1,913	—1,077	—1,089—1,3	1,273	0,850
Zr	40	51	91	$d_{5/2}$	—1,913	—1,560	— (1,9±0,2)	—0,818	—0,460
Mo	42	53	95	$d_{5/2}$	—1,913	—0,998	—0,914	—0,819	
Ba	56	79	135	$d_{3/2}$	1,149	0,520	0,835	—0,657	0,510
Ba	56	81	137	$d_{3/2}$	1,149	0,871	0,935	0,450	0,510
Nd	60	83	143	$f_{7/2}$	—1,913	—1,761	— (1,0±0,2)	—1,355	—(1,1±0,1
Nd	60	85	145	$f_{7/2}$	—1,913	—1,042	—(0,69±0,10)	—3,094	1
Hg	80	119	199	$P_{1/2}$	0,638	0,646	0,504	0	0
Hg	80	121	201	$P_{3/2}$	—1,913	—1,192	—0,559	—1,793	0,600
Pb	82	125	207	$P_{1/2}$	0,638	0,776	0,589	0	0

Таблица 2

Магнитные и квадрупольные моменты ядер, нечетных по протонам

Ядро	Z	N	A	Основное состояние	μ (я. м.) одночаст.	μ (я. м.) теорет,	μ (я. м.) эксперим.	Q, $e \times 10^{-24}$ см² одночаст.	Q, $e \times 10^{-24}$ см² теорет.	Q, $e \times 10^{-24}$ см² эксперим.
Co	27	32	59	$f_{7/2}$	5,793	4,730	4,648	0,08	+0,456	0,500
Cu	29	34	63	$P_{3/2}$	3,793	2,759	2,226	—0,06	—0,563	— (0,13±0,01)
In	49	66	115	$g_{9/2}$	6,793	5,355	5,500	0,15	+3,651	1,161
Sb	51	70	121	$d_{5/2}$	4,793	4,993	3,360	—0,13	—0,205	— (0,3±0,2)
Tl	81	122	203	$S_{1/2}$	2,793	1,778	1,612	0	0	0
Bi	83	126	209	$h_{9/2}$	2,623	1,824	4,082	—0.2	—0,994	—0,4

Интеграл $I_{ll'}$, входящий в выражение для Q_p, заменялся средним значением квадрата радиуса ядра $3/5\,R_0^2$.

В табл. 1 и 2 приведены величины магнитных и квадрупольных моментов перечисленных выше ядер, получаемые по одночастичной оболочечной модели и по обобщенной модели; при этом приводится сравнение теории с экспериментальными данными, приведенными в [10—12].

Как видно из таблиц, обобщенная модель в применении к слабо деформированным ядрам значительно лучше объясняет экспериментальные данные по магнитным и квадрупольным моментам, чем оболочечная модель.

Сравнение теоретических величин магнитных моментов, даваемых обобщенной моделью, с экспериментальными указывает в основном на хорошее согласие теории с экспериментом. Исключение составляют ядра $_{60}\text{Nd}^{143}$, $_{80}\text{Hg}^{201}$, $_{83}\text{Bi}^{209}$. Так как для ядра $_{82}\text{Pb}^{208}$ нам не известен первый коллективный уровень, выбранное гидродинамическое значение $\hbar\omega = 1{,}3$ MeV, по-видимому, не соответствует действительности. По этой причине величина магнитного момента $_{83}\text{Bi}^{209}$ оказалась в два раза заниженной. Ядро $_{60}\text{Nd}^{143}$ лежит почти на границе области деформированных ядер, где, по-видимому, применимость рассматриваемой модели не является вполне законной.

Для квадрупольных моментов согласие теории с экспериментом не- ольких хуже, но все же, если учесть грубость нашей модели, является довлетворительным. Однако в некоторых случаях расхождение между оретическими и экспериментальными величинами достигает 3—4 раз. го расхождение, по-видимому, связано с тем обстоятельством, что в на- их расчетах не была учтена спин-орбитальная связь, а также с выбором дродинамического значения для массового параметра B, которое за- едомо занижено. Для магнитных моментов это обстоятельство играет еньшую роль, так как параметр B входит в выражение для константы оллективного взаимодействия $\widetilde{g}$, которая является параметром теории определяется из величины энергии связи экстрануклона.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Bohr A., Mottelson B., Kgl. Danske Vid. Selskab. Mat.-Fys. Medd., 27, № 16 (1953).
2. Константинов Б. Д., Королев А. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 1497 (1959).
3. Королев А. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 1492 (1959).
4. Gree A. E. S., Lee K., Phys. Rev., 99, 772 (1955).
5. Wapstra A. H., Physica, 21, 385 (1955).
6. Huizenga J. R., Physica, 21, 410 (1955).
7. Демирханов Р. А., Гуткин Т. И., Дорохов В. В., Ж. экспер. и теор. физ., 35, 917(1958).
8. Zeldes N., Nucl. Phys., 7, 27 (1958).
9. Scharff-Goldhaber G., Phys. Rev., 90, 587 (1958).
0. Klinkenberg P. F. A., Rev. Mod. Phys., 24, 63 (1952).
1. Кюльц Е. Ф., Кунц В. В., Хартман В. Г., Успехи физ. наук, 55, 537 (1955).
2. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Схемы распада радиоактивных ядер.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

А. С. ДЕЙНЕКО, А. И. ПОПОВ, П. В. СОРОКИН и А. Я. ТАРАНОВ

МАГНИТНЫЙ СПЕКТРОМЕТР С ДВОЙНОЙ ФОКУСИРОВКОЙ

Введение

Использование в ядерной спектроскопии различного вида магнитны или электростатических полей в сочетании с подходящими детекторам частиц позволяет весьма детально изучать сложные спектры ядерных частиц.

В настоящее время широко используются спектрометры с неоднородными полями, обладающие двойной фокусировкой. В таких спектрометра двойная фокусировка получается только при угле поворота около π [1, 2] Поэтому такие спектрометры обладают сравнительно большими размерами и весом. К тому же следует учесть, что получение неоднородны полей заданной конфигурации сопряжено со значительными трудностями; поэтому может оказаться целесообразным использование спектрометров, предложенных в работах [3, 4]. Эти спектрометры имеют неоднородное магнитное поле только на входе и выходе пучка и обладают двойной фокусировкой и при меньших углах поворота, например при 90° В таких спектрометрах фокусировка в плоскости, перпендикулярно полю, достигается за счет однородного поля между полюсами, фокусировка же в плоскости, параллельной полю, получается за счет неоднородности поля на входе и выходе из магнита.

В настоящей работе описывается магнитный спектрометр с магнитны полем секторной формы с плоскими краями, обладающий двойной фокусировкой. Спектрометр предназначен для исследования ядерных реакци на электростатическом ускорителе.

1. Выбор параметров спектрометра

Учитывая то, что энергия продуктов из ядерных превращений в наших условиях в основном не превышает 8 MeV, требуемое значение H не должно превосходить $4 \cdot 10^5$ Ое · см. В сравнительно небольших зазорах с армко-железом можно легко получить однородное поле д 15 000 Ое. Отсюда мы оценили радиус кривизны траектории частиц в магнитном поле, приняв его равным $R_0 = 320$ мм. Угол поворота $\Phi = 90°$ Чтобы иметь возможность измерять угловые распределения продуктов ядерных реакций в интервале углов 0÷150° при получающихся габаритах магнита, необходимо, чтобы расстояние l_1 от мишени до входа в магнит составляло 400 мм.

Исходя из условий предполагаемых опытов, расчетный телесный уго спектрометра мы приняли равным $\Omega = 4 \cdot 10^{-3}$ стерадиан. При услови двойной фокусировки указанный телесный угол можно обеспечить, выбра ширину дорожки 100 мм, высоту 16 мм.

При этом входной угол α в плоскости, перпендикулярной полю, оказывается равным 5°,7. При такой апертуре можно получить разрешени спектрометра $\sim 0{,}1\%$, обеспечив фокусировку первого порядка.

Из уравнений [5]:

$$\operatorname{tg}\varepsilon_2 = \frac{1}{2}\left[\operatorname{tg}(\Phi-\varphi) + \frac{1}{\Phi-\operatorname{ctg}\eta}\right] \qquad (1)$$

и

$$\frac{1}{l_2} = \frac{1}{2}\left[\operatorname{tg}(\Phi - \psi) - \frac{1}{\Phi - \operatorname{ctg}\eta}\right] \tag{2}$$

(где l_2 — расстояние от выхода из магнита до точки, в которой выполняется условие двойной фокусировки;

$$\operatorname{tg}\psi = \operatorname{tg}\varepsilon_1 + \frac{1}{l_1} \quad \text{и} \quad \operatorname{tg}\eta = \operatorname{tg}\varepsilon_1 - \frac{1}{l_1};$$

ε_1 и ε_2 — углы входа и выхода частиц из магнитного поля; l_1 — расстояние от мишени до входа в магнит; Φ — угол поворота главной траектории частиц в магнитном поле) были определены углы ε_1 и ε_2 таким образом, чтобы при расстоянии l_2 от выхода из магнита до изображения, равном 700 мм, осуществлялась двойная фокусировка. При этом оказалось, что $\varepsilon_1 = 46°$, $\varepsilon_2 = 4°51'$.

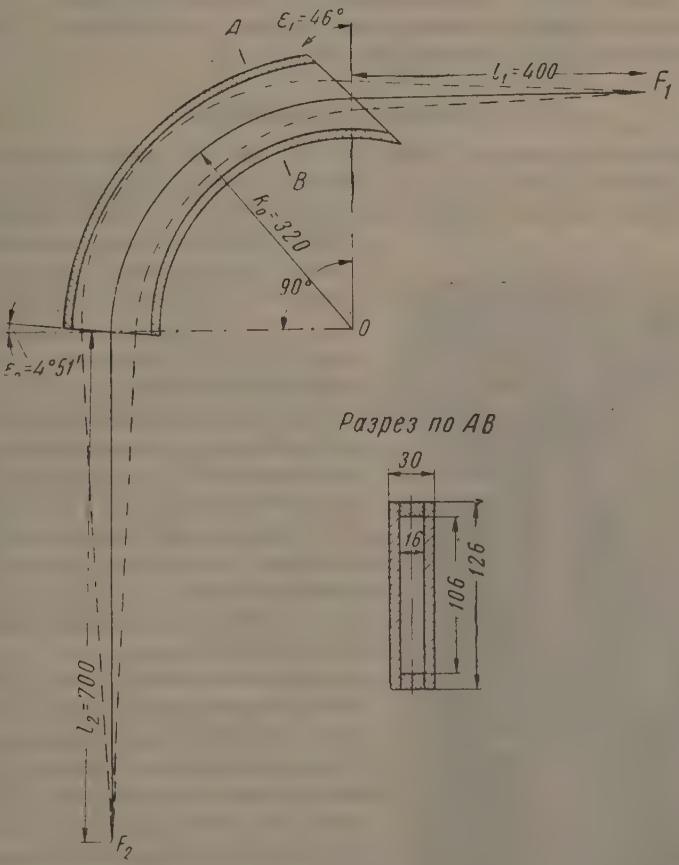


Рис. 1. Формы полюсных наконечников и траектория частиц в плоскости, перпендикулярной магнитному полю

Ожидаемое разрешение спектрометра при наличии фокусировки первого порядка определяется выражением [6]:

$$\left(\frac{\Delta p}{p}\right)_{\min} = \frac{h_y y_0 + h_{\alpha\alpha}\alpha^2}{h_{\Delta p/p}}, \tag{3}$$

где

$$h_y = \frac{\cos(\Phi - \varepsilon_1)\cos\varepsilon_2 - l_2\sin\Omega}{\cos\varepsilon_1\cos\varepsilon_2};$$

$$h_{\alpha\alpha} = \left\{\left[\left(\frac{\cos\varepsilon_1\cos\varepsilon_2}{l_2\sin\Omega - \cos\varepsilon_2\cos(\Phi - \varepsilon_1)}\right)^2 - \cos\Phi\right](1 + l_2\operatorname{tg}\varepsilon_2) + l_2\sin\Phi\right\};$$

$$h_{\Delta p/p} = (1 - \cos\Phi)(1 + l_2\operatorname{tg}\varepsilon_2) + l_2\sin\Phi;$$

$$\Omega = \Phi - \varepsilon_1 - \varepsilon_2;$$

y_0 — размер источника в плоскости, перпендикулярной полю; α — апертура в этой же плоскости.

В приведенных выше выражениях линейные размеры выражены в единицах радиуса кривизны частиц в магнитном поле. Для нашего спектрометра ($\alpha = 2^\circ,85$) при размерах источника $y_0 = 1$ мм ожидаемое разрешение составляет 0,1%. Увеличение магнита в плоскости, перпендикулярной полю, равно 0,91, в плоскости, параллельной полю,— 2,7. Форма полюсных наконечников и траектория частиц в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, показаны на рис. 1.

2. Описание спектрометра

Общий вид спектрометра показан на рис. 2. Ярмо электромагнита Ш-образной формы изготовлено из армко-железа. Катушки возбуждения магнита намотаны медной шиной сечением 14 мм². Каждая катушка имеет по 320 витков. Сопротивление катушек, соединенных последовательно, равно $R = 1{,}38\,\Omega$. При максимальном токе 40 А расход мощности составляет 2,2 kW. Катушки магнита охлаждаются водой.

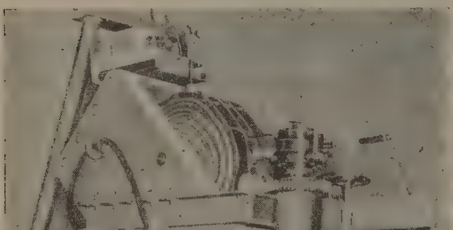


Рис. 2. Общий вид спектрометра

Электромагнит питается от мотор-генератора. Ток стабилизован с точностью 0,05% в пределах 4÷40 А, что соответствует изменению поля в пределах 2÷15 kOe. При этом энергия протонов, регистрируемых спектрометром, лежит в интервале 0,2÷8 MeV. Управление магнитом — дистанционное.

Боковые стенки вакуумной камеры, являющиеся продолжением башмаков магнита, изготовлены из стали. Параллельность между стенками выдержана с точностью 0,05 мм. Камера на входе присоединяется к камере рассеяния посредством сильфона. На выходе имеется устройство для крепления детекторов. В качеств детекторов использовались кристалл с ФЭУ и ядерная фотопластинка.

Магнитное поле в камере спектрометра измерялось по протонному резонансу.

Магнит с камерой рассеяния смонтирован на платформе, которая позволяет поворачивать магнит на углы: влево 0÷150° и вправо 0÷20 по отношению к падающему пучку. При этом вакуум в магнитной камере и камере рассеяния не нарушается. Платформа перемещается по рельсам.

3. Результаты испытания спектрометра

Были определены следующие характеристики спектрометра: а) зависимость напряженности магнитного поля от величины тока, протекающего через обмотку электромагнита; б) топография магнитного поля; в) разрешение прибора; г) телесный угол; д) наличие двойной фокусировки.

На рис. 3 показана зависимость напряженности магнитного поля от тока в обмотке катушки. Величина остаточного магнитного поля составляет 160 Oe при изменении тока 0—40—0 A.

Была исследована топография поля вдоль траектории частиц на дорожке шириной 6—7 см при двух значениях напряженности поля в зазоре: $H_0 = 3{,}032$ kOe и $H_0 = 5{,}851$ kOe. Оказалось, что топография магнитного поля не изменяется с увеличением напряженности поля, и максимальное отклонение поля по главной траектории частицы от выбранного среднего значения составляет 0,3%. Максимальная неоднородность поля на дорожке 0,03% на 1 см. Оптические свойства спектрометра исследовались при помощи источника α-частиц от Po^{210} размером 1×8 мм.

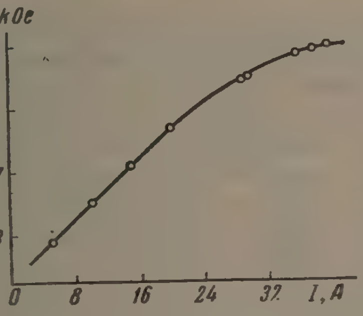


Рис. 3. Зависимость напряженности магнитного поля от тока в обмотке катушки

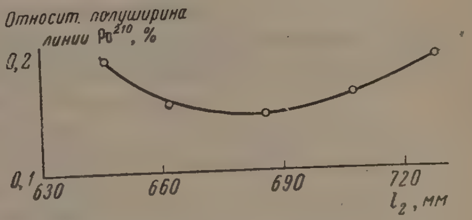


Рис. 4. Зависимость разрешения по импульсам от расстояния l_2 (от выхода из магнита до детектора)

Для определения наилучшего положения детектора изучалась зависимость разрешения от расстояния l_2 от магнита до детектора. Результаты показаны на рис. 4; α-частицы регистрировались сцинтилляционным счетчиком с кристаллом CsJ. Щель детектора была шириной 1 мм. Кривая имеет минимум в точке $l_2 = 686$ мм при полуширине 0,15%. Это значение l_2 хорошо совпадает с расчетным $l_2 = 700$ мм.

Разрешение спектрометра определялось экспериментальным путем при помощи сцинтилляционного счетчика с кристаллом CsJ и ядерной фотопластинки (тип K-1, толщина эмульсии 50 μ).

На рис. 5 приведены формы линий от источника α-частиц. На правой части рисунка линия получена со сцинтилляционным счетчиком. Ширина щели детектора была при этом равна 1 мм. Ширина линии на полувысоте равна $(0{,}15 \pm 0{,}03)\%$. На левой части рисунка приведена форма линии, снятая при помощи фотопластинки. По оси ординат отложено число треков в полоске $0{,}25\times 1{,}5$ см; по оси абсцисс — расстояние в миллиметрах вдоль фотопластинки. Начало отсчета выбрано произвольно. Ширина этой линии на полувысоте равна 2 мм (0,16%). Измеренная величина находится в хорошем согласии с величиной $R = 0{,}1\%$, вычисленной по формуле (3).

Для правильного измерения телесного угла спектрометра необходимо, чтобы размеры детектора превосходили размеры изображения.

Размер изображения при источнике 1×8 мм определялся при помощи ядерной фотопластинки. В плоскости, перпендикулярной полю, размер изображения оказался равным 2 мм; в плоскости, параллельной полю,— 25 мм.

Измерив число регистрируемых α-частиц N с размером детектора 5×30 мм, интенсивность источника N_0 и используя соотношение $N = N_0\Omega$, мы определили телесный угол Ω, который оказался равным $(3{,}56 \pm 0{,}23)\cdot 10^{-3}$ стерадиан.

Измеренная величина телесного угла хорошо совпадает с расчетной $\Omega = 4\cdot 10^{-3}$ стерадиан.

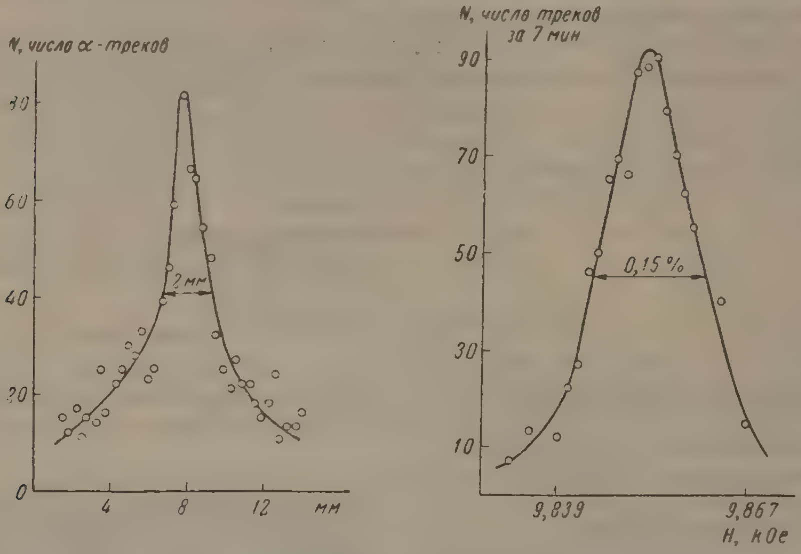


Рис. 5. Форма линий от источника α-частиц, полученных при помощи сцинтилляционного счетчика (правая кривая) и фотопластинки (левая кривая)

Наблюдающееся совпадение свидетельствует о наличии двойной фокусировки в спектрометре.

Таким образом, исследование спектрометра показало, что экспериментальные значения характеристик соответствуют расчетным. Этот спектрометр может с успехом использоваться для исследования энергетических и угловых распределений продуктов ядерных реакций.

Харьковский
физико-технический институт
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Mileikowsky C., Arkiv Fys., **7**, 57 (1954).
2. Rubin S., Sachs P. C., Rev. Scient. Instrum., **26**, 1029 (1955).
3. Camac M., Rev. Scient. Instrum., **22**, 197 (1951).
4. Prowse D. J., Gibson W. H., J. Scient. Instrum., **33**, 129 (1956).
5. Gross W. G., Rev. Scient. Instrum., **22**, 717 (1951).
6. Lovati A., Tyren H., J. Scient. Instrum., **33**, 151 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. Д. БОНДАРЬ, А. С. ЕМЛЯНИНОВ, А. И. КЛЮЧАРЕВ, Л. Г. ЛИШЕНКО,
В. Н. МЕДЯНИК, А. Д. НИКОЛАЙЧУК и О. Е. ШАЛАЕВА

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МИШЕНЕЙ ИЗ ИЗОТОПОВ ДЛЯ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе дается описание получения фольг 16 элементов. Несомненно, что некоторые из применявшихся нами методов являются обычными при работе с большими количествами «сырья», однако при милликоличествах эти методы приобретают свою специфику.

Для получения свободных фольг металлов нами использовались три метода: 1) электролитического осаждения, 2) испарения в вакууме непосредственным нагревом, 3) термической диссоциации.

Для любого метода существен выбор подложки, на которую осаждается металл, так как в большинстве случаев для исследования требуется свободная фольга и подложку следует тем или иным способом отделить.

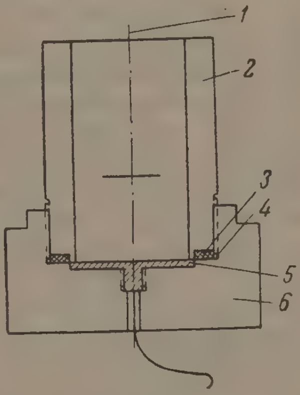


Рис. 1. Электролизер: *1* — анод (платина или графит) может одновременно выполнять роль механической мешалки; *2* — цилиндр электролизера из оргстекла; *3* — резиновая прокладка; *4* — катод-подложка; *5* — медный контакт катода; *6* — основание электролизера из оргстекла

Каждый из упомянутых методов имеет свою особенность. Так, при электролитическом осаждении важны подбор электролита с наименьшим содержанием осаждаемого элемента, режим электролиза, а также регенерация изотопа из оставшегося электролита.

При испарении в вакууме важную роль играет выбор материала и конструкции испарителя.

В методе термической диссоциации существен выбор химического соединения, подвергающегося разложению, а также температурный режим различных стадий процесса. Методом электролитического осаждения нами были получены свободные фольги Ni, Cu, Zn, Cd, Co, Mn, Fe, Ag, Cr, Pb и Sn [1—6].

Электролиз проводился в электролизерах из обыкновенного или органического стекла типа, представленного на рис. 1. Условия и режим электролиза для получения большинства фольг даны в таблице.

Для получения свинцовой фольги толщиной 5 μ был применен следующий способ: 30—50 *мг* Pb раскатывалось в стерженьки длиной около 1 см, которые в дальнейшем служили анодом. Электролит — 25% хлорная кислота с добавкой желатины из расчета 0,5 г л$^{-1}$. Анод для равномерного осаждения Pb эксцентрично вращался со скоростью 30 обмин$^{-1}$. Электролиз велся в течение 7—8 час. За это время свинец переходил в раствор и почти весь осаждался на подложке. Для полного выделения Pb из раствора ставился платиновый анод и электролиз велся еще 10—12 час.

Состав электролитов и режим электролиза

№ п/п	Материал фольги	Состав электролита в пересчете на 1 л раствора		Катод	Анод	Температура электролита, °C	Плотность тока, А дм$^{-2}$	Толщина фольги, μ	Состав растворителя подложки (катода)	Литература	Примечание
1	Ni	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $2Na_3C_6H_5O_7 \cdot 11H_2O$	40 г 35 г	Полированная сталь	Платина	70	0,73	1—20	—	[1]	Осаждение ведется с перемешиванием
2	Cu	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $(NH_4)_2C_2O_4$ $H_2C_2O_4$ NH_4OH (25%)	26 г 58 г 33 г 150 мл	Полированная сталь	Платина	50	1,23	1,5—10	—	[2]	
3	Co	а) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ NaCl H_3BO_3	300 г 20 г 30 г	Полированная сталь	Платина или графит	55	0,25	1—5	—	[3]	Осаждение ведется с перемешиванием. Преимущества второго электролита — большая скорость осаждения
		в) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ H_3BO_3	196 г 43,3 г	Полированная сталь	Платина	55	4,08	3—10	—		
4	Zn	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ $(NH_4)_2SO_4$ $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	100 г 30 г 5 г	Алюминий	Платина	18—20	1,25	2—10	—	[4]	
5	Cd	$CdSO_4 \cdot {}^8/_3\ H_2O$ $(NH_4)_2SO_4$ $Al_2(SO_4)_3$ Желатина	60 г 30 г 50 г 0,5 г	Алюминий	Платина	40	0,75	6—10	—	[4]	
6	Mn	$MnSO_4$ $(NH_4)_2SO_4$ Глицерин	150 г 75 г 50 мл	Алюминий	Платина	18	14	3—10	Na_2CO_3 100 гл$^{-1}$ NaOH 50 гл$^{-1}$	[5, 6]	Осаждение ведется с перемешиванием
7	Fe	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ $(NH_4)_2SO_4$	120 г 120 г	Медь	Платина	40	1,7	4—10	CrO_3 250 гл$^{-1}$ H_2SO_4 25 гл$^{-1}$	[4]	
8	Ag	Ag_2SO_4 KJ NH_4OH (25%) $Na_4P_2O_7$	30 г 600 г 75 мл 60 г	Медь	Платина	60	0,9	5—10	Водный раствор $AgNO_3$	[6]	
9	Cr	CrO_3 H_2SO_4 или $Cr_2(SO_4)_3$	500 г 3 г	Медь	Платина	60—80	30	2—5	HNO_3 (1 : 1)	[4]	С повышением температуры понижается скорость осаждения
10	Sn	$Na_4P_2O_7$ $SnCl_2$ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	40 г 16 г 4 г	Полированная медь	Платина	50	0,5	2—5	Хромовая кислота	[1]	

Плотность тока 0,03 А $дм^{-2}$. Катод — фольга олова толщиной ~ 50—100 μ, которая растворялась в полисульфиде аммония.

Методом испарения в вакууме непосредственным нагревом были получены фольги Ge и Be. Этот метод хорошо известен и неоднократно описан. Затруднения состояли в том, чтобы как можно больше снизить потери изотопов. Для этого нами изготовлялись специальные тигли. В случае испарения германия применялся тигель из графита, представленный на рис. 2. Такая конструкция тигля позволила значительно снизить потери. Германий и бериллий испарялись на тантал. Испарением можно получить фольги щелочных, щелочноземельных металлов и некоторых элементов группы лантаноидов, предварительно восстановленных из окисей. В качестве восстановителя нами использовался лантан. Этим методом удалось получить пока только фольги изотопов магния.

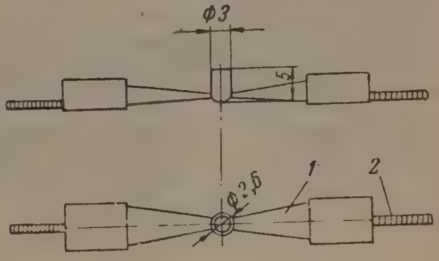


Рис. 2. Графитовый тигель (размеры даны в мм): *1* — графит; *2* — медный канатик

Методом термической диссоциации были получены фольги Zr, Ti и Cr. В основу метода положено разложение в вакууме летучих соединений металлов. Для пленок Zr, Ti и Cr применялось разложение их йодидов. Йодиды Zr и Ti приготовлялись следующим образом [7, 8].

В аппарат из молибденового стекла (рис.3) через отросток *1* загружалось 20—30 мг Zr или Ti, после чего отросток запаивался. Затем через отросток *2* аппарат подключался к вакуумной установке и откачивался до 2—4 $\cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. После откачки в течение 40—60 мин в месте *А* аппарат отпаивался. Ампула *3* с йодом, количество которого превышало расчетное, разбивалась о боек *4*, и йод перегонялся в баллончик *5*. После этого аппарат разделялся отпайкой в месте *Б*. Баллончик с ампулой *6* помещался в печь, где нагревался до температуры 240—250° в случае получения йодида Ti и до 250—260° в случае получения йодида Zr. При указанных температурах заметно образовывался йодид соответствующего металла. Йодид с избытком йода перегонялся в ампулу *6*, которая отпаивалась в месте *В*.

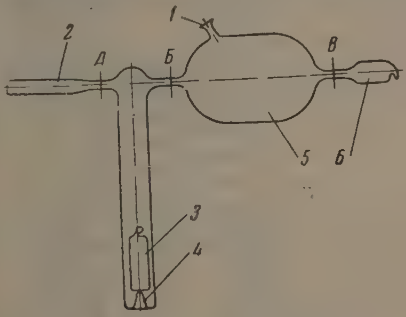


Рис. 3. Аппарат для получения йодидов титана и циркония: *1* — отросток для загрузки элемента; *2* — отросток для подключения к вакуумной системе; *3* — ампула с йодом; *4* — боек; *5* — баллончик; *6* — ампула; *А*, *Б*, *В* — места отпайки

Отпаянная ампула с йодидом Zr или Ti перед его разложением помещалась в стеклянный цилиндр, кварцевый наконечник которого соединялся с камерой, где поддерживался вакуум порядка 1 $\cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. В камере находилась подложка из молибдена толщиной до 0,1 мм, $d = 25$ мм, нагревавшаяся вольфрамовой спиралью в алундовом тигле до температуры 1250° в случае получения Zr и до 1100—1150° для Ti (температура контролировалась оптическим пирометром). По достижении подложкой указанной температуры ампула с йодидом Zr или Ti разбивалась и далее йодид постепенно перегонялся в камеру за счет нагрева его газовой горелкой до температуры 220—250°. Попадая на нагретую подложку, йодид Zr или Ti разлагался, йод откачивался и конденсировался в ловушке, а цирконий или титан осаждался на подложке. Подложка растворялась в разбавленной 1 : 1 азотной кислоте. Таким образом получились фольги Ti и Zr от 1 до 10 μ толщиной.

Фольги Cr, изготовленные электролизом, получались хрупкими и саморазрушались через 5—7 дней. Поэтому было решено получить такие пленки разложением йодида хрома [9]. В литературе [1, 10] имеются данные о том, что йодид хрома получается при температуре 700—900°, что требует применения специальных термостойких материалов и сложной аппаратуры.

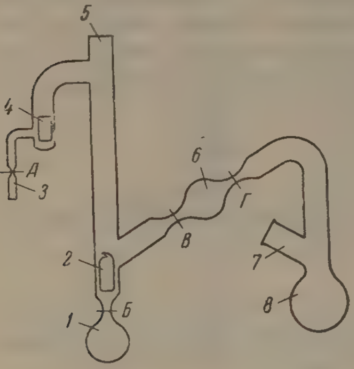


Рис. 4. Схема аппарата для получения йодида хрома: *1* — приемник ртути; *2* — ампула с йодом; *3* — отросток для подключения к вакуумному насосу; *4* — боек; *5* — отросток для ввода ампулы с йодом и бойка; *6* — ампула для йодида хрома; *7* — отросток для ввода амальгамы; *8* — реторта; *А*, *Б*, *В*, *Г* — места отпайки

Нами разработан новый метод приготовления йодида хрома, позволяющий получать йодид при 300° в аппарате из молибденового стекла.

Сернокислый раствор хрома высаживался на ртутном катоде. Полученная амальгама фильтровалась через замшу под вакуумом. После удаления избытка ртути на замше оставалась кашицеобразная серебристая амальгама хрома. Все дальнейшие операции по получению йодида хрома проводились в специальном аппарате, представленном на рис. 4. Амальгама хрома через отросток *7* вводилась в реторту *8*. Далее, через отросток *5* вводилась ампула с йодом в количестве вдвое больше расчетного. Аналогично вводится боек *4*, после чего отростки *5* и *7* запаивались. Аппарат через отросток *3* подключался к вакуумному насосу, а реторта помещалась в печь, где нагревалась до 200°. Амальгама хрома разрушалась путем отгонки ртути в вакууме в приемник *1*, после чего аппарат запаивался в месте *А*, а приемник с ртутью отпаивался в месте *Б*. Затем бойком *4* разбивалась ампула с йодом, и он перегонялся в реторту. Аппарат разделялся отпайкой в месте *В*. Реторта с ампулой *6* нагревалась до 300° в течение 30—40 мин. Полученный таким образом йодид хрома (порошкообразный, черного цвета) собирался в ампуле, а избыток йода и йодид ртути отгонялись в реторту нагревом ампулы до 300°, после чего ампула с йодидом хрома отпаивалась в месте *Г*.

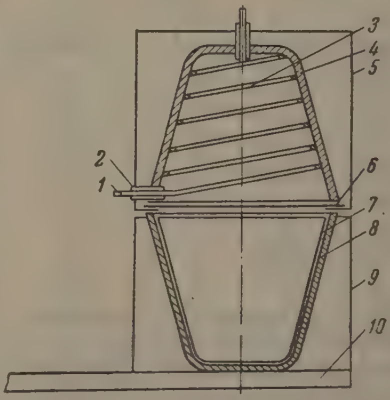


Рис. 5. Схема испарителя йодида хрома и нагревателя подложки: *1* — вводы тока; *2* — изоляторы; *3* — вольфрамовая спираль; *4* — керамический тигель; *5* — молибденовый кожух; *6* — подложка; *7* — молибденовая футеровка; *8* — керамический тигель; *9* — молибденовый стакан; *10* — шток-держатель

Далее ампула с йодидом хрома разбивалась под толуолом. Йодид хрома вместе с толуолом помещался в керамический тигель *8* (рис. 5), футерованный внутри листовым молибденом *7*. Тигель помещался в вакуумную камеру, и начиналась ее откачка.

Толуол испарялся и конденсировался в ловушке. По окончании испарения толуола подложка из листового молибдена толщиной 0,1 мм разогревалась до температуры ~ 1050° (температура измерялась оптическим пирометром), затем специальным штоком-держателем *10* тигель *8* йодидом хрома подводился вплотную под подложку *6*, как это показано на рис. 5.

Благодаря молибденовой футеровке *7* тигля, йодид хрома нагревался примерно до 800° и испарялся. Попадая на нагретую подложку, пары йодида хрома разлагались. Хром осаждался на подложке, а йод конденсировался в ловушке. В камере поддерживался вакуум порядка $2-4 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. В зависимости от количества йодида хрома и времени диссоциации (от 10 до 45 мин) получались фольги хрома толщиной от 1 до 15 μ. От подложки избавлялись растворением ее в разбавленной 1 : 1 азотной кислоте. Таким образом нам удалось получить дуктильные пленки Cr.

Полученные различными методами изотопные мишени неоднократно облучались протонами с энергиями 5,5; 6,8 и 20 MeV, не теряя заметно своих качеств.

Физико-технический институт
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Ключников Н. Г., Руководство по неорганическому синтезу, стр. 69—70, 175.— ГНТИ, М.—Л., 1953.
2. Левин А., Ж. прикл. химии, **14**, 74 (1941).
3. Sharp R. A., Diamond R. M., Wilkinson G., Phys. Rev., **101**, 1439 (1956).
4. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Г., Основы гальваностегии, ч. 1, стр. 411, 495—564, 607—624.— ГНТИ, М., 1953; ч. II, стр. 5—20, 117—118.— ГНТИ, М., 1946.
5. Терехов П. И., Райхштадт А. К., Иванова А. П., Труды II Конференции по коррозии металлов, т. 2, стр. 237—252.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1943.
6. Каданер Л. И., Новейшие достижения гальваностегии, стр. 121, 147— 150.— Изд. Харьковск. ун-та им. Горького, Харьков, 1951.
7. Степанова Г. И., Бусол Ф. И., Атомная энергия, № 10, 344 (1957).
8. Синельников К. Д., Бусол Ф. И., Степанова Г. И., Атомная энергия, № 2, 169 (1958).
9. Салли А., Хром, стр. 63.— ГНТИ, М., 1958.
10. Брауэр Г., Руководство по препаративной неорганической химии, стр. 616—618.— ИЛ, М., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. Д. ВИТМАН, Б. С. ДЖЕЛЕПОВ, А. А. ПАВЛОВ, С. В. СЕМЕНОВ
и С. А. ШЕСТОПАЛОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ЧИСЕЛ КВАНТОВ РЕНТГЕНОВСКОГО *K*- И *L*-ИЗЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ НЕЙТРОНО-ДЕФИЦИТНЫХ ИЗОТОПОВ

1. Описание опытов

При помощи пропорционального счетчика нами были произведены измерения относительных интенсивностей рентгеновского K- и L-излучения Ho^{160}, Dy^{159}, $Nd^{140} + Pr^{140}$, Sm^{145}. Все источники были получены в результате хроматографического разделения группы редких земель, выделенной химически из танталовой мишени, облученной протонами с энергией 660 MeV на синхроциклотроне ОИЯИ. Гольмиевая, диспрозиевая и неодимовая фракции были получены после 3—4-часового облучения, самариевая фракция — после длительного облучения на рассеянном пучке. Исследование каждой фракции проводилось спустя некоторое время после разделения — так, чтобы изотопы с меньшими периодами полураспада уже распались и изучаемые изотопы были практически чистыми.

Алюминиевый счетчик имел диаметр 100 мм, длину 400 мм, толщину стенки 2 мм; помещался он внутри герметизированного стального кожуха, в который рентгеновское излучение проникало через окно ($\phi = 20$ мм), закрытое бериллиевой пластинкой толщиной $\sim 180\ \mu$ (с поверхностной плотностью — 30 мг см$^{-2}$).

Давление в счетчике и кожухе одинаково. В чувствительный объем счетчика излучение попадает через окно (25×25 мм) с очень тонкой целлулоидной пленкой ($\sim 1\ \mu$), пройдя ~ 10 мм рабочей смеси на пути от окна кожуха до счетчика. На этом пути большинство вторичных электронов, выбитых из окна кожуха, поглотится и не попадет в счетчик. Между источником и окном кожуха помещался коллиматор, размеры которого могли меняться в зависимости от условий опыта.

Наполнение счетчика производилось смесью 80% Ar и 20% CH_4 до общего давления 700 мм рт. ст. Газы предварительно очищались металлическим кальцием, нагретым до 250—300°.

Регистрирующая аппаратура состояла из линейного неперегружающегося усилителя, одноканального амплитудного анализатора и пересчетной установки типа «Флокс». Высокое напряжение на счетчик подавалось от выпрямителя ВС-10.

Градуировка установки по энергиям производилась по рентгеновским линиям радиоактивных изотопов Zn^{65} (K_α Cu = 8,05 keV), Se^{75} (K_αAs = = 10,5 keV), In^{114} (K_α In = 24,1 keV), Cs^{137} (K_α Ba = 30,8 keV) и Sm^{145} (K_αPm = 38,4 keV).

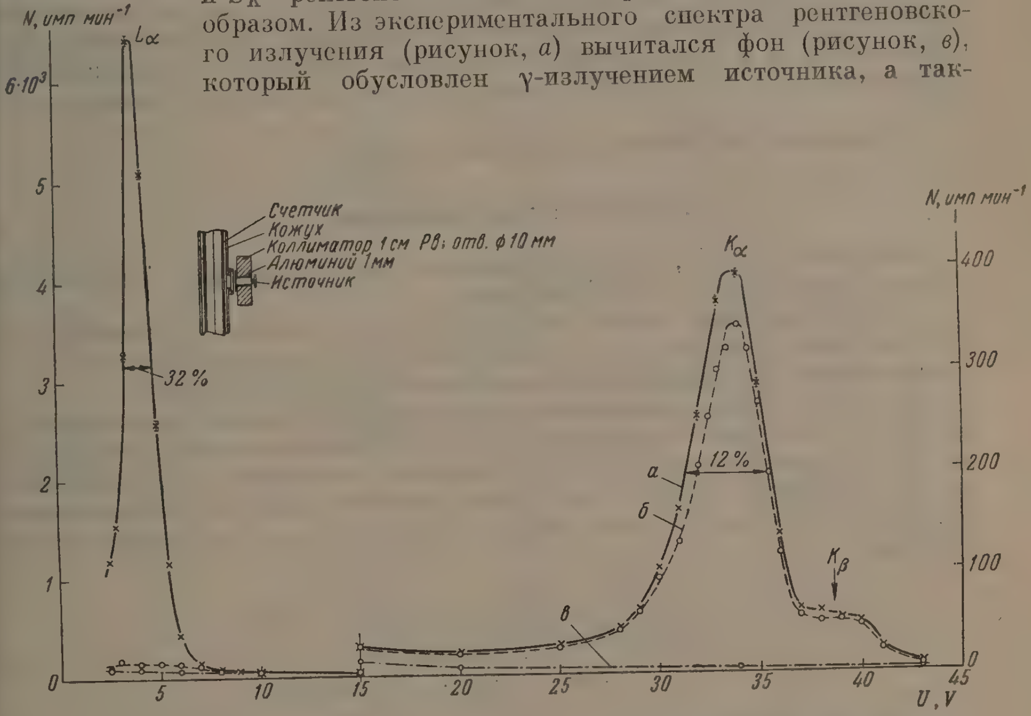
Относительная полуширина линий равна 15% для $h\nu = 10{,}5$ keV и 12% для $h\nu = 24{,}1$ keV.

2. Результаты измерений

Отношение чисел квантов рентгеновского L- и K-излучения пропорционально отношению измеряемых на опыте площадей L- и K-линий:

$$\frac{N_L}{N_K} = k\frac{S_L}{S_K}.$$

Коэффициент пропорциональности должен учесть эффективность счетчика к K- и L-излучению и поглощение этих излучений на пути от источника до регистрирующего объема счетчика. Определение площадей S_L и S_K рентгеновских линий производилось следующим образом. Из экспериментального спектра рентгеновского излучения (рисунок, *а*) вычитался фон (рисунок, *в*), который обусловлен γ-излучением источника, а также в небольшой степени собственным фоном счетчика и его загрузкой космическими лучами. Для определения фона источник закрывался фильтром-брикетом из 0,8 мм кадмия, 0,5 мм меди и 0,5 мм алюминия. В этом фильтре электромагнитное излучение с энергией квантов до 60 keV практически поглощается полностью, а γ-излучение выше 200 keV проходит, почти не поглощаясь.



Спектр рентгеновых лучей Sm^{145}: *а* — спектр рентгеновых лучей без фильтра; *б* — спектр, снятый с фильтром (1 мм алюминия); *в* — спектр фона. На вставке — схема установки

Если в γ-спектре исследуемого источника имеются только кванты с энергией $h\nu > 200$ keV, то полученный фон можно непосредственно вычитать из экспериментального спектра.

Если в γ-спектре изучаемого источника имеются кванты с энергией $70 \div 200$ keV, то необходимо предварительно внести поправку на поглощение этих γ-квантов в брикете.

γ-Кванты с $h\nu$ $4 \div 70$ keV непосредственно регистрируются счетчиком и могут быть вычтены из экспериментального спектра (в соответствии с формой линии, изученной в отдельных опытах). Во всех элементах, рассматриваемых в этой работе, γ-линии в диапазоне 4÷60 keV замечены не были.

Для разделения эффектов, связанных с L- и K-излучением, снималась «форма K-линии» (рисунок, *б*). Для этого источник закрывался алюминиевым фильтром толщиной ~ 1 мм, полностью поглощающим L-рентгеновское излучение. Полученная форма K-линии затем вписывалась в измеренный спектр, после чего определялось отношение S_L/S_K.

При вычислении эффективности счетчика (ε) и поглощения излучения на пути от источника до счетчика использовались коэффициенты поглощения рентгеновых лучей μ_m, приведенные в таблицах Аллена [1]. Эффективность счетчика вычислялась приближенно: в используемой геометрии средний путь кванта в счетчике можно с достаточной степенью точности считать равным диаметру счетчика. Оценки показали, что погрешность в расчете эффективной длины не превышает 2%. При вычислении погрешности в ε учитывалась еще и погрешность μ_m. Для L-излучения эффективность близка к 100%. Для N_L/N_K рассчитана предельная погрешность.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

3. Границы для отношения λ_L/λ_K

Определив N_L/N_K, можно попытаться найти отношение вероятностей захвата электронов с L- и K-оболочек.

Если электронный захват приводит непосредственно к основному состоянию ядра продукта, то вклад в N_L и N_K дают только процессы, возникающие при заполнении вакансий на K- и L-оболочках.

Если при захвате возникают возбужденные состояния ядра продукта, то при их разрядке происходит конверсия, в атомной оболочке возникают новые вакансии, и при их заполнении появляется дополнительное K- и L-излучение. При сколь угодно сложной схеме распада отношение вероятностей L- и K-захвата можно выразить через N_L/N_K при помощи формулы

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_K} = \frac{\left(\frac{N_L}{N_K}\cdot\frac{\omega_K}{\omega_L} - n_{KL}\right)(1+W_K) - W_L}{1 + W_L - \left(\frac{N_L}{N_K}\cdot\frac{\omega_K}{\omega_L} - n_{KL}\right) W_K}, \tag{1}$$

где ω_K и ω_L — выходы флуоресценции с K- и L-оболочек; n_{KL} — число вакансий, образующихся в L-оболочке при заполнении одной вакансии в K-оболочке; W_K и W_L — числа конверсионных электронов, приходящихся на один распад.

Значения ω_K и n_{KL} могут быть взяты соответственно из обзоров [2, 3], эти величины известны довольно хорошо. Большую погрешность в определении λ_L/λ_K вносит ω_L; ω_L зависит от распределения вакансий по L-подоболочкам (n_1, n_2, n_3) и может быть рассчитано по формулам, приведенным в [4]:

$$\omega_L = \frac{n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3}{n_1 + n_2 + n_3},$$

где

$$\nu_1 = \omega_{L_1} + f_{12}\omega_{L_2} + (f_{13} + f_{12}f_{23})\,\omega_{L_3},$$
$$\nu_2 = \omega_{L_2} + f_{23}\omega_{L_3},$$
$$\nu_3 = \omega_{L_3};$$

здесь ω_{L_i} — выходы флуоресценции на L_i-подоболочке; f_{12}, f_{13}, f_{23} — коэффициенты переходов Костера — Кронига.

Таблица 1

Определение отношения N_L/N_K

Изотоп	S_L/S_K	Эффективность счетчика, %		Доля излучения, попавшего в счетчик, %		$K=\frac{\Pi_K\,\varepsilon_K}{\Pi_L\,\varepsilon_L}$	N_L/N_K
		ε_L	ε_K	Π_K	Π_L		
$Nd^{140}+Pr^{140}$	2,20±0,12	99,75±0,03	2,18±0,08	98,7±0,1	25,1±1,6	0,086±0,09	0,19±0,03
Sm^{145}	3,8±0,5	99,17±0,11	1,78±0,07	98,9±0,1	37,7±2,0	0,047±0,005	0,18±0,04
Dy^{159}	8,7±0,5	95,7±0,3	1,28±0,07	99,0±0,1	53,8±2,0	0,246±0,022	0,21±0,04
Ho^{160}	7,6±1,1	95,1±0,3	1,21±0,08	92,6±0,2	16,1±0,7	0,073±0,008	0,56±0,15

Таблица 2

Определение отношения λ_L/λ_K

Изотоп	N_L/N_K	n_{KL} [3]	ω_K [2]	ω_L	W_K	W_L	λ_L/λ_K	Примечание
$Nd^{140}+Pr^{140}$	0,19±0,03	0,89±0,02	0,89±0,02	0,12±0,02	0	0	$0{,}5\,{}^{+0{,}6}_{-0{,}4}$	Нет интенсивных γ-переходов
Nd^{140}	—	—	—	—	—	—	$0{,}8\,{}^{+1{,}6}_{-0{,}7}$	*
Sm^{145}	0,18±0,04	0,88±0,02	0,90±0,02	0,13±0,02	0,67±0,01	0,103±0,007	$0{,}6\,{}^{+3{,}0}_{-0{,}6}$	W_K, W_L рассчитаны по данным работы [5]
Dy^{159}	0,21±0,04	0,86±0,02	0,91±0,02	0,16±0,03	0,05	0,02	$0{,}3\,{}^{+0{,}7}_{-0{,}3}$	W_K, W_L рассчитаны по данным работы [6]
Ho^{160}	0,56±0,15	0,85±0,02	0,92±0,02	0,18±0,03	0,24±0,04	0,88±0,09	$1{,}2\,{}^{+3{,}8}_{-1{,}1}$	W_K,W_L рассчитаны по данным работы [7]

---

* При вычислении λ_L/λ_K для Nd^{140} было принято теоретическое соотношение ветвей при распаде Pr^{140} [8]: β^+ — 53%, K — 41%, L — 6%.

Распределение вакансий может быть рассчитано по формуле

$$n_i = \frac{L_i}{K+L} + W_{L_i} + n_{KL_i}\left(\frac{K}{K+L} + W_K\right),$$

где $\frac{L_i}{K+L}$ — доля захватов, приходящихся на L_i-подоболочку; W_{L_i} — число конверсионных L_i-электронов на один распад; n_{KL_i} — число вакансий на L_i-оболочке, возникающих при заполнении вакансии на K-оболочке.

Практически L-захват происходит только из подоболочки L_1. Значения ω_{L_i}, n_{KL_i} и коэффициенты Костера — Кронига могут быть взяты из обзора Листенгартена [3], числа W_{L_i} — из спектров конверсионных электронов.

В табл. 2 приведены значения отношения λ_L/λ_K и нужных для его вычисления величин. Погрешности, указанные у ω_K, ω_L и n_{KL}, дают границы, в которых может находиться рассматриваемая величина, судя по графикам в обзоре [3]. Погрешности в N_L/N_K определяются в основном погрешностями в Π_L и ε_K; погрешность в W_K и W_L взята из соответствующих работ. Поскольку все погрешности имеют нестатистический характер, мы считаем правильным указать пределы значений λ_L/λ_K при определении этой величины по формуле (1).

Табл. 2 показывает, что погрешность в определении λ_L/λ_K очень велика; это происходит потому, что λ_L/λ_K определяется как малая разность двух больших величин.

Физической причиной большой погрешности является то, что в L-пик входит больше лучей, связанных с K-захватом, чем с L-захватом; так, например, в случае $Nd^{140} + Pr^{140}$, если бы совсем не было L-захвата, L-пик был бы только на $^1/_3$ меньше.

Следует констатировать, что метод определения λ_L/λ_K по N_L/N_K не пригоден для малых λ_L/λ_K и может давать удовлетворительную точность только в аномальных случаях, когда $\lambda_L > \lambda_K$.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт метрологии
им. Д. И. Менделеева

Цитированная литература

1. Allen S., Tables in Handbook of Chemistry and Physics, p. 2235 (34 изд.).— USA Cleveland, Ohio, 1952.
2. Зигбан К., Бета- и гамма-спектроскопия.— Физматгиз, М., 1959.
3. Листенгартен М. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **24**, № 9 (1960).
4. Wapstra A., Nijgh G., van-Lieshout R., Nuclear Spectroscopy Tables.— Amsterdam, 1959.
5. Brosi A., Ketelle B., Thomas H., Kerr R., Phys. Rev., **113**, 239 (1959).
6. Brosi A., Ketelle B., Phys. Rev., **116**, 98 (1959).
7. Григорьев Е. П., Джелепов Б. С., Золотавин А. В., Крацик Б., Биттерлих Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 868 (1959).
8. Джелепов Б. С., Обзор по Nd и Pr. Материалы X Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии, Москва, январь 1960 г.

Материалы I Всесоюзной конференции по электронным и ионным столкновениям

(Рига, 26 июня — 3 июля 1959 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. А. СЕНА и Г. Ф. ДРУКАРЕВ

I ВСЕСОЮЗНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ И ИОННЫМ СТОЛКНОВЕНИЯМ

С 26 июня по 3 июля 1959 г. в Риге происходила организованная Академией наук Латвийской ССР Первая всесоюзная конференция по электронным и ионным столкновениям. В конференции приняли участие представители нескольких десятков научно-исследовательских институтов, высших учебных заведений и предприятий Москвы, Ленинграда, Киева, Харькова, Томска, Риги и других городов Советского Союза.

Основными темами обсуждения на конференции были неупругие столкновения электронов с атомами и молекулами и процессы, происходящие при соударении тяжелых частиц (ионизация, перезарядка, образование и разрушение отрицательных ионов). Доклады группировались по тематике, причем изложению конкретных исследований по каждому вопросу предшествовал обзорный доклад на данную тему.

Конференция открылась обзорным докладом Л. А. Вайнштейна «Общая теория столкновений электронов с атомами»[*], в котором было изложено современное состояние методов расчета сечений электронно-атомных столкновений. Особо рассматривался вопрос о столкновениях электронов со сложными атомами, где общий анализ возможно провести лишь при использовании алгебраической методики, развитой Рака. Рассмотрены два практических случая, представляющих наибольший интерес: переход между термами одной и той же конфигурации и переходы с изменением конфигурации для одного электрона. Результаты конкретных расчетов функций возбуждения были изложены в докладах Р. Я. Дамбурга и В. Я. Кравченко «Оценка эффективных сечений рассеяния электронов на щелочных атомах с учетом сильной связи», В. Я. Вельдре и Р. Я. Дамбурга «О выборе волновых функций в задаче о рассеянии», Р. К. Петеркопа «Парциальные сечения возбуждения атома водорода» и Л. А. Вайнштейна и Г. Г. Долгова «О расчете с помощью электронных машин сечений возбуждения атомов электронным ударом». В последнем докладе была показана существенная роль парциальных волн, соответствующих большим значениям орбитального момента рассеянного электрона, даже вблизи порога возбуждения.

Вариационным методам в теории столкновений был посвящен обзорный доклад Ю. Н. Демкова.

Экспериментальные исследования функций возбуждения были изложены в докладах И. П. Запесочного и С. М. Кишко «О функциях возбуждения молекул азота и окиси углерода при столкновениях с электронами», И. П. Богдановой «Экспериментальное изучение функций возбуждения спектральных линий атомов», В. Е. Яхонтовой «Экспериментальное определение возбуждений линий гелия серии $2^1S - n^1P$ электронным ударом» и Л. М. Волковой и А. М. Девятова «Об эффективных сечениях возбуждения спектральных линий некоторых инертных газов и металлов».

---

[*] См. статью Л. А. Вайнштейна и И. И. Собельмана «Методы расчета эффективных сечений возбуждения атомов электронами» в настоящем номере, стр. 947.

«Диссоциация крупных молекул при электронном ударе» явилась темой доклада М. В. Гурьева, М. В. Тихомирова и Н. Н. Туницкого.

Обсуждение проблем столкновений тяжелых частиц началось с обзорного доклада Н. В. Федоренко «Ионизация при ионно-атомных столкновениях». Относящиеся к этой области экспериментальные исследования, проводившиеся в Ленинградском физико-техническом институте, были изложены в докладах Ю. Ф. Быдина и А. М. Бухтеева «Ионизация быстрых атомов натрия, калия, рубидия и цезия при столкновениях с молекулами водорода, дейтерия, азота и кислорода», Л. Г. Филиппенко и И. П. Флакса «Рассеяние многозарядных ионов, сопровождающееся захватом электронов», И. П. Флакса и Л. Г. Филиппенко «Ионизация инертных газов двух- и трехзарядными ионами» и В. В. Афросимова, Р. Н. Ильина и Е. С. Соловьева «Ионизация аргона с образованием многозарядных ионов».

Процессу перезарядки ионов и атомов были посвящены доклады Н. В. Федоренко и В. А. Беляева «О максимальном сечении нерезонансной одноэлектронной перезарядки», А. М. Бухтеева и Ю. Ф. Быдина «Резонансная перезарядка ионов и атомов щелочных металлов», Д. В. Чкуасели, У. Д. Николейшвили и А. И. Гулдамишвили «Резонансная перезарядка положительных ионов щелочных металлов» и Р. М. Кушнира и И. М. Бучмы «Дальнейшее исследование резонансной перезарядки положительных ионов цезия». В. Л. Тальрозе представил доклад «Элементарные процессы при столкновении медленных ионов с молекулами».

Исследованиям, проводимым в Харьковском физико-техническом институте, были посвящены обзорный доклад Я. М. Фогеля «Ионизация при ионно-атомных столкновениях» и доклады Я. М. Фогеля, В. А. Анкудинова и Д. В. Пилипенко «Потеря электронов быстрыми атомами при однократных столкновениях с молекулами газов» и Я. М. Фогеля, А. Г. Коваля и Ю. З. Левченко «Ионизация атомов газа при столкновениях с отрицательными ионами водорода».

Анализируя результаты, полученные при этих исследованиях, Я. М. Фогель показал, что закономерности образования отрицательных ионов хорошо укладываются в рамки адиабатической гипотезы Месси. Вопрос о трактовке этой гипотезы явился предметом доклада Г. Ф. Друкарева. Им же был сделан обзорный доклад «Современные методы расчета сечений столкновений атомов».

Кроме дискуссии по отдельным докладам, на конференции был проведен симпозиум, на котором в порядке свободного обсуждения рассматривались некоторые вопросы, вызвавшие на конференции наибольший интерес, в частности, ионизация тяжелыми частицами вблизи энергетического порога, многократная ионизация электронным ударом и резонансная перезарядка.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. А. ВАЙНШТЕЙН и И. И. СОБЕЛЬМАН

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМОВ ЭЛЕКТРОНАМИ

В настоящее время сильно возрос интерес к элементарным процессам возбуждения и ионизации атомов электронами. В частности, за последние годы значительно увеличилось число теоретических работ. Одновременно идет накопление экспериментальных данных (работы группы Фриша [1] в СССР, группы Файта [2] и других — за рубежом). В результате намечается возможность более систематического сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными. В теоретических работах используется большое число различных модификаций приближенных методов. В рамках настоящего краткого сообщения невозможно сколько-нибудь подробно остановиться на них. К тому же этому вопросу посвящен целый ряд обзоров: помимо хорошо известных монографий Мотта и Месси, а также Месси и Бархопа, в последнее время появились две новые обзорные статьи Месси [3]. Следует, однако, отметить, что в конкретных расчетах до сих пор рассматривались, как правило, лишь простейшие переходы. В более сложных случаях даже само написание уравнений для волновых функций возбуждающего электрона представляет собой весьма трудоемкую задачу. Ниже мы сначала рассмотрим общие уравнения теории столкновений атомов с электронами, а затем на их основе дадим краткую характеристику приближенных методов.

Задача теории столкновений сводится к решению уравнения Шредингера для волновой функции Ψ системы N-электронный атом — внешний электрон. Для практического решения задачи необходимо разложить Ψ по набору функций $\Psi(\Gamma)$, в которых разделены электронные переменные, а также угловые и радиальные переменные внешнего электрона. Наиболее удобным при этом является представление полных моментов, в котором $\Gamma = \gamma LSk\tilde{l}\,{}^1/_2 L_T S_T$, где квантовые числа γLS описывают состояние атома; $k\tilde{l}\,{}^1/_2$ — квантовые числа парциальной волны внешнего электрона, а $L_T S_T$ — орбитальный и спиновой моменты системы. Если атомные волновые функции считать известными, то задача состоит в отыскании радиальных частей волновых функций внешнего электрона: $F_\Gamma(r)$.

В общем случае (если не ограничиваться рамками теории возмущений) эти функции определяются системой интегродифференциальных уравнений и граничными условиями:

$$F_\Gamma(0) = 0; \quad F_\Gamma \sim \delta_{\Gamma\Gamma_0} \sin\left(k_0 r - \frac{\tilde{l}_0\pi}{2}\right) + T_{\Gamma\Gamma_0} \exp i\left(kr - \frac{\tilde{l}\pi}{2}\right). \tag{1}$$

Система уравнений для $F_\Gamma(r)$ получается из вариационного принципа:

$$\delta_{F_\Gamma} \langle \Psi \,|\, H - E \,|\, \Psi \rangle = 0. \tag{2}$$

Эффективное сечение возбуждения определяется матрицей $T_{\Gamma\Gamma_0}$:

$$\sigma^{\gamma LS}_{\gamma_0 L_0 S_0} = \frac{4\pi a_0^2 k}{k_0^3} \sum_{\hat{l}\hat{l}_0 L_T S_T} \frac{(2S_T+1)(2L_T+1)}{2(2S_0+1)(2L_0+1)} \,|\, T_{\Gamma\Gamma_0} |^2. \tag{3}$$

Явный вид уравнений существенно зависит от типа приближенных волновых функций, поскольку точные функции возможны только в случае атома водорода. Функции Хартри—Фока являются, по-видимому, наиболее точными функциями, которые можно использовать в реальных расчетах.

В общем случае уравнения для $F_\Gamma(r)$ имеют весьма сложный вид. Раскрытие входящих в (2) матричных элементов в общем виде стало возможным благодаря развитию техники Рака [4]. Вычисления, однако, сильно усложняются из-за необходимости учета неортогональности одноэлектронных радиальных функций. Полный учет неортогональности приводит к настолько малообозримым уравнениям, что использование их в настоящее время вряд ли является целесообразным. Уравнения, однако, становятся существенно проще, если 1) учитывать только неортогональность радиальных функций внешнего и валентных электронов и 2) опустить часть членов, содержащих произведения интегралов неортогональности и мультипольных взаимодействий второго и более высокого порядка.

Такая упрощенная система уравнений имеет вид

$$\left[\hat{L}_\Gamma - \hat{U}_{\Gamma\Gamma} - \frac{k^2}{2}\right] F_\Gamma = \sum_{\Gamma'}{}' \hat{U}_{\Gamma\Gamma'} F_{\Gamma'}; \tag{4}$$

$$\hat{U}F = \sum_{\varkappa} \alpha^\varkappa y_\varkappa(r) F(r) - \sum_{\varkappa} \beta^\varkappa \left[y_\varkappa^{\text{об}}(r) - \delta_{\varkappa 0} \lambda \Delta(PF)\right] P(r), \tag{5}$$

где $y_\varkappa(r)$ и $y_\varkappa^{\text{об}}(r)$ — прямой и обменный потенциалы; $P(r)$ — радиальная функция оптического электрона атома; $\Delta(PF)$ — интеграл неортогональности.

Для упрощения записи в выражении (5) опущены индексы Γ, Γ'. Оператор $\hat{L}_\Gamma$ включает кинетическую и центробежную энергию и взаимодействие с ядром и с внутренними электронами. Коэффициенты $\alpha^\varkappa$ и $\beta^\varkappa$ зависят от квантовых чисел орбитальных и угловых моментов. В общем случае их вид довольно сложен и за недостатком места мы их здесь не приводим. Отметим лишь, что они выражаются через W-коэффициенты Рака, коэффициенты Клебша—Жордана и генеалогические коэффициенты Рака. Имеются таблицы этих коэффициентов для атома водорода [5].

Параметры λ зависят от выбора выражения для энергии системы

$$E = E_{\gamma LS} + \frac{k^2}{2} \quad \text{или} \quad E = E_{\gamma' L' S'} + \frac{k'^2}{2}.$$

Поскольку энергию атома $E_{\gamma LS}$ или $E_{\gamma' L' S'}$ нужно вычислять в том же приближении, что атомные волновые функции, два представления для E приводят к разным значениям λ. Это — известное в литературе «prior - post»-расхождение, связанное с приближенным характером атомных волновых функций. Различие в prior- и post-приближениях сказывается лишь на членах, содержащих интегралы неортогональности. Но в рассматриваемом приближении это различие исчезает, если воспользоваться полуэмпирическими радиальными функциями для оптического электрона.

Остановимся теперь коротко на приближенных методах, используемых в теории столкновений. В большей части проводившихся до настоящего времени расчетов использовалось приближение двух состояний, когда система (4) ограничивалась парой уравнений:

$$\left[\hat{L}_{\Gamma_0} - \hat{U}_{\Gamma_0} - \frac{k_0^2}{2}\right] F_{\Gamma_0} = \hat{U}_{\Gamma_0\Gamma} F_\Gamma; \quad \left[L_\Gamma - U_\Gamma - \frac{k^2}{2}\right] F_\Gamma = \hat{U}_{\Gamma\Gamma_0} F_{\Gamma_0}; \tag{6}$$

это означает пренебрежение всеми виртуальными переходами. В частности, никак не учитывается возмущение атома внешним электроном. В случае упругого рассеяния поляризацию атома внешним электроном можно частично учесть, вводя дополнительный потенциал (типа $1/r^4$) в $U_{\Gamma 0}$. Однако для неупругих столкновений подобная процедура не разработана.

Если опустить в первом уравнении системы (6) правую часть, то мы получаем так называемый метод искаженных волн. Амплитуда перехода при этом выражается в квадратурах через решения назависимых однородных уравнений $F_\Gamma^*(r)$:

$$|T_{\Gamma\Gamma_0}|^2 = \frac{1}{k^2}\left|\int\limits_0^\infty F_\Gamma^* U_{\Gamma\Gamma_0} F_{\Gamma_0}^* \, dr\right|^2. \qquad (7)$$

Как видно, $T_{\Gamma\Gamma_0}$ дается недиагональным матричным элементом взаимодействия, взятым по независимым волновым функциям $\Psi(\Gamma)$. Другими словами, метод искаженных волн дает наиболее точное решение задачи в рамках первого приближения теории возмущений.

Точное решение системы (6) часто называют приближением сильной связи, так как при этом учитывается влияние неупругого рассеяния на упругое. Как показали расчеты Ситона для кислорода [6], сильная связь может оказаться существенной для переходов между термами одной конфигурации. В случае возбуждения уровней простых атомов типа H и He роль сильной связи, по-видимому, невелика — ∼10%.

Функции $F_\Gamma^*(r)$ являются решениями довольно сложного интегро-дифференциального уравнения типа уравнения Хартри — Фока с заданным потенциалом. Поэтому в ряде случаев приходится использовать более сильное приближение. Сюда относится прежде всего известный метод Борна, в котором $F_\Gamma^*(r)$ является l-компонентой плоской волны (т. е. даются функцией Бесселя порядка $l + 1/2$).

Интегро-дифференциальные уравнения (6) можно переписать в форме интегральных уравнений. В некоторых случаях такой прием оказывается весьма полезным, так как позволяет получить некоторые общие сведения о сечении. Первое приближение метода интегральных уравнений оказывается промежуточным между методом Борна и методом искаженных волн. Этот круг вопросов подробно разработан в работах Друкарева [7].

Заметим, что операторы $\hat{U}$ включают как прямое, так и обменное взаимодействия. Поэтому каждый приближенный метод разбивается в свою очередь на два — с учетом и без учета обмена.

Наконец, вернемся к выражению для полного сечения (3). Сюда входит сумма по парциальным волнам l и l_0. До последнего времени в реальных расчетах ограничивались, как правило, учетом s и p волн. В последнее время, однако, выяснилось, что даже при энергиях порядка ∼10 eV от порога необходимо учитывать большее число волн. Это обстоятельство существенно усложняет расчеты и делает особенно важным использование электронных счетных машин. В то же время, в связи с необходимостью учета большого числа парциальных волн, возрастает роль борновского метода, так как только в этом методе можно выполнить суммирование по l и l_0 аналитически. Это соответствует возврату от парциальных сферических волн к плоским волнам.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Фриш С., Успехи физ. наук, **61**, 461 (1957); Фриш С., Яхонтова В., Оптика и спектроскопия, **4**, 402 (1958); Яхонтова В., Вестн. ЛГУ, **10**, 27 (1959).
2. Fite W., Phys. Rev., **112**, 1151 (1958).
3. Massey H., Rev. Mod. Phys., **28**, 171 (1956); Успехи физ. наук, **64**, 589 (1958); Handb. d. Phys., **36** (1956).
4. Racah G., Phys. Rev., **62**, 438 (1942); ibid, **63**, 367 (1943). Эдмондс А., Угловые моменты в квантовой механике. Сб.: Деформация атомных ядер.— ИЛ, М., 1958.
5. Percival J., Seaton M., Proc. Cambridge Philos. Soc., **53**, 654 (1957).
6. Seaton M., Philos. Trans. Roy. Soc., London, A,**245**, 469 (1953).
7. Друкарев Г., Ж. эксперим. и теор. физ., **31**, 288 (1956); Вестн. ЛГУ, № 22, 65 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Р. К. ПЕТЕРКОП

ПАРЦИАЛЬНЫЕ СЕЧЕНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМА ВОДОРОДА

В настоящей работе в приближении Борна рассматриваются некоторые парциальные сечения возбуждения уровней непрерывного и дискретного спектров атома водорода из основного состояния.

Как известно [1], амплитуда возбуждения уровня nlm в приближении Борна в атомных единицах имеет вид

$$a_{nlm}(\mathbf{q}, \mathbf{c}) = -\frac{1}{2\pi}\iint \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_1)\,\psi_1(\mathbf{r}_2)\,\frac{1}{r_{12}}\exp(-i\mathbf{c}\mathbf{r}_1)\,\psi^*_{nlm}(\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2 \quad (n \neq 1), \tag{1}$$

где $\mathbf{q}$ — импульс падающего, а $\mathbf{c}$ — рассеянного электрона. Эффективное сечение возбуждения уровня n (в единицах πa_0):

$$Q_n(q) = 1/\pi \sum_{lm} \frac{c}{q} \int |a_{nlm}(\mathbf{q}, \mathbf{c})|^2\, d\Omega_{\mathbf{c}}. \tag{2}$$

Такой же вид имеет $Q_k(q)$ — эффективное сечение возбуждения уровня k непрерывного спектра, отнесенное к единице интервала импульса возбужденного атомного электрона.

В дальнейшем удобно пользоваться величиной $\sigma(q, c)$ — эффективным сечением на единицу интервала импульса рассеянного электрона. Согласно [2], в дискретном спектре $\sigma(q, c) = cn^3 Q_n(q)$ $(c = \sqrt{q^2 - 1 + n^{-2}})$, в непрерывном спектре $\sigma(q, c) = \frac{c}{k} Q_k(q)$, $(c = \sqrt{q^2 - 1 - k^2})$.

Разлагая подынтегральные выражения в (1) и (2) по сферическим функциям, выражая полученные интегралы по угловым переменным через коэффициенты Клебша—Жордана, суммируя по m и используя явные выражения для радиальных функций, получим

$$\sigma(q, c) = \sum_{ltL} \sigma_{ltL}(q, c), \tag{3}$$

где

$$\sigma_{ltL}(q, c) = 2^8 \frac{c^2}{q} \frac{2t+1}{2l+1} \frac{(lt00\,/\,L0)^2}{1 - \exp\left(-\frac{2\pi}{k}\right)} \prod_{p=0}^{l} (1 + p^2k^2) \times$$

$$\times \left[\frac{2^l}{(2l+1)!} \int_0^\infty \int_0^\infty j_L(qr_1)\,\gamma_l(r_1, r_2)\,j_t(cr_1)\,r_1^2 r_2^{l+2} \times\right.$$

$$\left. \times \exp(-r_2 - ikr_2)\,F\left(1 + l + \frac{i}{k},\ 2l+2,\ 2ikr_2\right) dr_1\,dr_2\right]^2; \tag{4}$$

здесь $j_s(x)$ — сферическая функция Бесселя; $F(\alpha, \beta, x)$ — вырожденная гипергеометрическая функция; $\gamma_l(r_1, r_2) = \min\left[\frac{r_1^l}{r_2^{l+1}}\ \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}}\right]$, а $(lt00|L0)$ — коэффициент Клебша—Жордана.

Выражение $\sigma_{ltL}(q, c)$ для дискретного спектра получим, спуская множитель $\left[1-\exp\left(-\frac{2\pi}{k}\right)\right]^{-1}$ и заменяя k через $-\frac{i}{n}$.

Ясно, что $\sigma_{ltL}(q, c)$ — эффективное сечение процесса, в котором электрон, падающий с моментом L и импульсом q, рассеивается с моментом t и импульсом c, а атомный электрон из основного состояния переходит в состояние с импульсом $k = \sqrt{q^2-1-c^2}$ и моментом l.

Введем

$$\sigma_l \equiv \sum_{tL} \sigma_{ltL}; \tag{5}$$

σ и σ_l можно представить в виде

$$\sigma(q, c) = \int_0^\pi w(q, c, \theta) \sin\theta \, d\theta; \quad \sigma_l(q, c) = \int_0^\pi w_l(q, c, \theta) \sin\theta \, d\theta, \tag{6}$$

где θ — угол рассеяния падающего электрона.

Очевидно, что

$$w(q, c, \theta) = \sum_l w_l(q, c, \theta). \tag{7}$$

Приведем выражения для w, w_0 и w_1.

В непрерывном спектре

$$w(q, c, \theta) = \frac{2^{11}\cdot c^2}{q\left[1-\exp\left(-\frac{2\pi}{k}\right)\right]} \frac{\left[x^2+\frac{1}{3}(1+k^2)\right]\exp(-2\omega)}{x^2[1+(k+x)^2]^3[1+(k-x)^2]^3} \tag{8}$$

$$w_0(q, c, \theta) = \frac{2^7\cdot c^2}{q\left[1-\exp\left(-\frac{2\pi}{k}\right)\right]} \frac{[2x\cos y+(x^2-1-k^2)\sin y]^2\exp(-2\omega)}{x^6[1+(k+x)^2]^2[1+(k-x)^2]^2}; \tag{9}$$

в дискретном спектре

$$w(q, c, \theta) = \frac{2^{11}\cdot c^2}{q} \cdot \frac{\left[x^2+\frac{1}{3}\left(1-\frac{1}{n^2}\right)\right]\left[x^2+\left(1-\frac{1}{n}\right)^2\right]^{n-3}}{x^2\left[x^2+\left(1+\frac{1}{n}\right)^2\right]^{n+3}}, \tag{10}$$

$$w_0(q, c, \theta) = \frac{2^7\cdot c^2}{q} \frac{[2x\cos z+(x^2-1+1/n^2)\sin z]^2[x^2+(1-1/n)^2]^{n-2}}{x^6[x^2+(1+1/n)^2]^{n+2}}, \tag{11}$$

где

$$x^2 = q^2-2qc\cos\theta+c^2; \quad \omega = \frac{1}{k}\operatorname{arc\,tg}\frac{2k}{1-k^2+x^2};$$

$$y = \frac{1}{2k}\ln\frac{1+(k+x)^2}{1+(k-x)^2}; \qquad z = n\operatorname{arc\,tg}\frac{2x}{n(1-1/n^2+x^2)};$$

$$w_1(q, c, \theta) = \frac{3(q^2-c^2)}{x^2} w_0(q, c, \theta). \tag{12}$$

Из (12) следует, что при $c\to 0$ $\frac{\sigma_1}{\sigma_0}\to 3$, а при $c\to\infty$ $\frac{\sigma_1}{\sigma_0}\to\infty$.

В данной работе при импульсе падающего электрона $q = 1{,}2$ (энергия 19,6 eV) вычислены следующие сечения: σ_{000}, σ_{101}, σ_0, σ_1, σ. Результаты приведены на рис. 1 $\left(\text{вместо величин } \sigma_i \text{ показаны } \frac{1}{c^2}\sigma_i\right)$ На рис. 2 приведены соответствующие сечения $Q_{2ltL}(q) = \frac{1}{c2^3}\sigma_{ltL}(q, c)$ возбуждения уровня с $n = 2$ при разных импульсах падающего электрона.

Пунктиром на рис. 1 обозначена граница между непрерывным и дискретным спектрами ($n = \infty$).

В непрерывном спектре σ, σ_1, σ_{101} и σ_0 вычислены путем численног интегрирования. Q_{21} и Q_{20} на рис. 2 приведены согласно [3]. Для σ в дискретном спектре использованы результаты [4].

Замечая ([5], § 15), что

$$j_l(cr) \xrightarrow[c\to 0]{} \frac{c^l r^l}{1.\,3.\,5\ldots(2l+1)} \tag*{(13}$$

из (4) имеем

$$\sigma_{llL}(q, c) \xrightarrow[c\to 0]{} a_{llL}(q)\, c^{2l+2}. \tag*{(14}$$

Поэтому при

$$c \to 0 \qquad \sigma_l(q, c) \approx \sigma_{l0l}(q, c) \approx a_{l0l}(q)\, c^2. \tag*{(15}$$

Таким образом, вблизи порога возбуждения ($c \to 0$) главный вкла в сечения вносят рассеянные s-волны. Этот результат согласно [6] дл дискретного спектра должен оставаться в силе и при точном решени

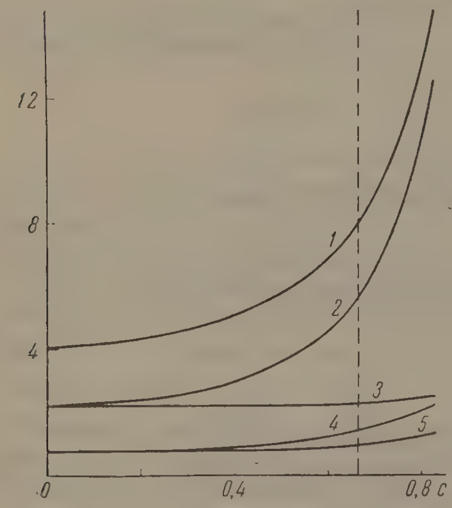


Рис. 1

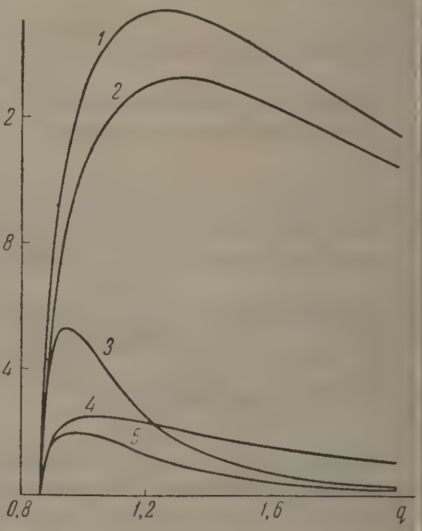


Рис. 2

Рис. 1. 1 — $\frac{1}{c^2}\sigma$; 2 — $\frac{1}{c^2}\sigma_1$; 3 — $\frac{1}{c^2}\sigma_{101}$; 4 — $\frac{1}{c^2}\sigma_0$; 5 — $\frac{1}{c^2}\sigma_{000}$

Рис. 2. 1 — Q_2; 2 — Q_{21}; 3 — Q_{2101}; 4 — Q_{20}; 5 — Q_{2000}

Как видно из рис. 1 и 2, при возбуждении p-уровней доля рассеянно s-волны с увеличением c (или q) убывает значительно быстрее, чем при возбуждении s-уровней.

Эффективное сечение понизации вблизи порога ионизации $\Big(q \to$ или $E = \frac{q^2}{2} - \frac{1}{2} \to 0\Big)$ имеет вид

$$\sigma^{ion}(E) = \int_0^{\sqrt{2E}} \sigma(q, c)\, dc \approx \frac{\sqrt{8}}{3} \sum_l a_{l0l}(1)\, E^{1,5}. \tag*{(16}$$

Парциальные сечения понизации σ^{ion}_{ll0} ($l = 0, 1, 2$) вблизи порога был вычислены Гельтманом [7] в приближении, которое отличается от борновского тем, что в (1) $\exp(ic\mathbf{r})$ заменяется через $(2\pi)^{3/2}\, \psi_c^-(\mathbf{r})$ (обозна чение согласно [8], § 113). Соответственно этому, в (4) $j_l(cr)$ заменяется через $\frac{1}{c}\sqrt{\pi/2}R_{ct}(r)$ ($R_{ct}(r)$ — кулоновская радиальная функция). Кроме того, учитывался обмен; при этом, однако, не принималось во внимание то обстоятельство, что учет потока выбитых из атома электронов удваивает общее количество рассеянных при ионизации электронов; поэтому результат [7] для водорода является завышенным в два раза.

Замена плоской волны кулоновской функцией существенно меняет поведение сечений вблизи порога. Так как ([8], § 36)

$$R_{ct}(t) \xrightarrow[c\to 0]{} \sqrt{c}\sqrt{2/r}\,I_{2t+1}(\sqrt{8r}), \tag{17}$$

в приближении Гельтмана вместо (14) и (16) имеем

$$\sigma_{ltL}(q,\ c) \xrightarrow[c\to 0]{} a_{ltL}(q)\,c \ \text{ и } \ \sigma^{ion}(E) \xrightarrow[E\to 0]{} \sum_{ltL} a_{ltL}(1)\,E. \tag{18}$$

Таким образом, в этом приближении до самого порога следует учитывать все рассеянные волны.

Для сравнения приведем численные значения коэффициентов, характеризующих зависимость сечений ионизации от энергии.

$\sum\limits_{l=0}^{2} \sigma_{ll0}^{ion}$ согласно [7]* — 0,022 $\pi a_0^2\,(\text{eV})^{-1}$.

В приближении Борна $\sum\limits_{l=0}^{\infty} \sigma_{ll0}^{ion} \approx \sigma_{000}^{ion}$ — 0,017 $\pi a_0^2\,(\text{eV})^{-1{,}5}$.

Полное сечение в приближении Борна — 0,078 $\pi a_0^2\,(\text{eV})^{-1{,}5}$.

Эксперимент [9] — 0,078 $\pi a_0^2\,(\text{eV})^{-1}$.

Ввиду того что силы между электронами и ядром кулоновские, приближение Гельтмана, согласно [6], представляется более верным. Эксперимент также дает примерно линейную зависимость сечения ионизации от энергии. Но следует отметить, что непосредственно результаты [6] здесь применить нельзя, так как после ионизации образуются три частицы и нужно учитывать также взаимодействие между электронами. Не ясно, какова должна быть роль, например, выбитого из атома электрона. В приближении Гельтмана его игнорируют, а в борновском приближении принимают, что он полностью экранирует ядро.

Рассмотрение ионизации классическим методом [10] дало зависимость сечения ионизации от энергии в степени 1,12689.

Желательно, чтобы экспериментальным путем были получены более точные сведения о поведении сечения ионизации вблизи порога.

Цитированная литература

1. Мотт Н., Месси Г., Теория атомных столкновений.— ИЛ, М., 1951.
2. Петеркоп Р. К., Изв. АН ЛатвССР, № 10, 91 (1959).
3. Elsasser W., Z. Phys., **45**, 522 (1926).
4. McCaroll R., Proc. Phys. Soc. A, **70**, 460 (1957).
5. Шифф Л., Квантовая механика.— ИЛ, М., 1957.
6. Wigner E. P., Phys. Rev., **73**, 1002 (1948).
7. Geltman S., Phys. Rev., **102**, 171 (1956).
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика.— Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1948.
9. Fite W., Brackmann R., Phys. Rev., **112**, 1141 (1958).
10. Wanier G., Phys. Rev., **90**, 817 (1953).

---

* Результат, вычисленный в [7] — 0,044 $\pi a_0^2\,(\text{eV})^{-1}$.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. М. ВОЛКОВА, А. М. ДЕВЯТОВ и А. В. КУРАЛОВА

ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕЧЕНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ КРИПТОНА И КСЕНОНА

В настоящей работе определены эффективные сечения возбуждения для пяти линий криптона и десяти линий ксенона. Кривые функций возбуждения (ф. в.) строились методом фотографической фотометрии.

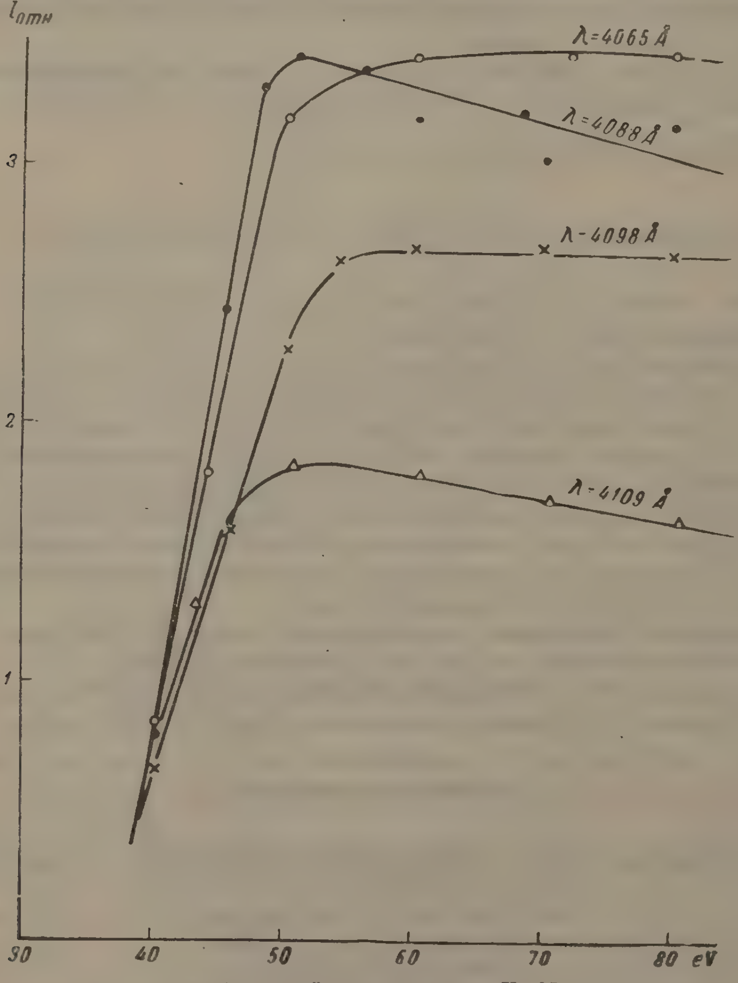


Рис. 1. Ход ф. в. для линии Kr II

Электронная пушка состояла из оксидного подогревного катода и трех электродов. Подбором потенциалов на электродах относительно катода можно было добиться наилучшего режима работы электронной пушки: малое изменение величины электронного тока и формы электронного пучка при изменении потенциала на третьем аноде V_3, который задавал энергию возбуждающих электронов. Для подбора необходимых условий эксперимента сначала была проверена зависимость интенсивности спектральных линий от величины электронного тока при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., при котором длина свободного пробега электронов в Kr (14 см) во много раз больше размеров ударного пространства. Эта зависимость была линейной вплоть до 1600 μA.

Измерения проводились с током 400 μA. Основные измерения по определению хода ф. в. были проведены обычным путем снятия спектров при различных энергиях возбуждающих электронов с последующей обработкой спектрограмм методом фотографической фотометрии. Нами были получены функции возбуждения для ряда линий криптона и ксенона. Часть этих данных опубликована [3,4]. Дополнительно нами были измерены функции возбуждения четырех линий Kr II, представленные в произвольном масштабе на рис. 1. Ординаты этих (и дальнейших) графиков между собой несравнимы. На рис. 2 и 3 приведены кривые ф. в. Kr I ($\lambda = 4318/19$ и 4351 Å). Кривые ф. в. линии 4318/19 Å были построены обычным методом (по точкам) и методом задерживающего электрического поля [1,2]. В последнем методе между катодом и приемником электронов прикладывается задерживающее поле, которое способно повернуть все электроны в пучке назад до их попадания в приемник. Таким образом, поле в ударном пространстве меняется от значения напряжения на третьем аноде (+ 50 V) до задерживающего напряжения (—6V).

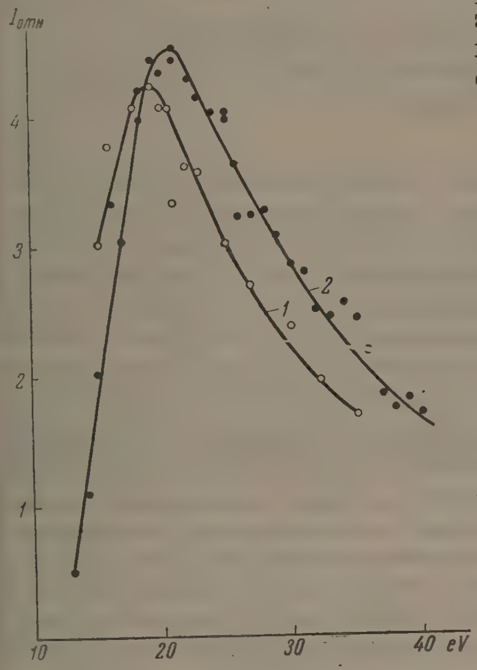


Рис. 2

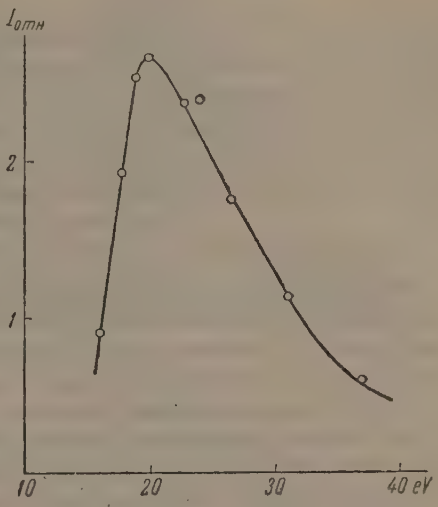


Рис. 3

Рис. 2. Ход ф. в. для линий KrI 4318/19: *1* — определенной обычным методом и *2* — в задерживающем электрическом поле

Рис. 3. Ход ф. в. для линий KrI 4351

При помощи расчетов, приведенных в [1], можно определить энергию электронов в каждой точке пучка электронов. Для успешного применения этого метода необходимо, чтобы на оси ударного промежутка силовые линии электрического поля были параллельны друг другу. Для этого диаметры последнего анода и приемника (37 мм) были больше расстояния между ними (20 мм) и диаметра электронного пучка (4 мм). Стороны третьего анода и приемника, ограничивающие ударное пространство, были затянуты тонкой густой никелевой сеткой с шагом сетки 250 μ. Для определения плотности электронного тока перед каждым измерением проводилось фотографирование пучка электронов. Как видно из рис. 2, кривые *1* и *2*, построенные разными методами, совпадают в пределах ошибок измерения.

Линия		Заданное значение $V_з$, V	$q \cdot 10^{20}$, см²	
			при заданном $V_з$	при $V_{з\max}$
Kr	4263,29	20	0,65	0,65
	4273,97	20	1,5	1,5
	4318,55	20	2,53	2,53
	4351,36	20	0,8	0,8
	4463,69	20	1,19	1,19
Xe I	4624,27	60	0,33	1,37
	4671,23	60	0,097	1,16
Xe II	4330,52	60	1,66	2,33
	4414,84	60	1,63	2,37
	4462,19	60	1,73	2,81
	4603,03	60	2,28	3,22
	4615,50	60	0,19	0,28
	4668,49	60	0,37	0,46
	4876,50	60	0,32	0,53
	5044,92	60	0,29	0,37

Нами измерены также абсолютные значения эффективных сечений возбуждения q_{ik} пяти линий Kr и десяти линий Xe, кривые ф. в. которых были приведены в работах [3, 4]. Абсолютные значения эффективных сечений возбуждения измерены путем сравнения интенсивностей исследуемых линий с интенсивностью участка сплошного спектра вольфрамовой ленточной лампы, яркостная температура которой была известна. Подробно этот метод описан в работе [5]. Значения эффективных сечений линий Kr и Xe приведены в таблице. Ошибка наших измерений составляет ± 30%.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Гвоздовер С. Д., Теория электронных приборов сверхвысоких частот. — Гостехтеоретиздат, М., 1956.
2. Богданова И. П., Вестн. ЛГУ, 18, 16 (1959).
3. Девятов А. М., Капцов Н. А., Вестн. МГУ, 3, 27 (1955).
4. Син Сан Гук, Девятов А. М., Вестн. МГУ, 1, 64 (1957).
5. Волкова Л. М., Оптика и спектроскопия, 6, 274 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. П. ЗАПЕСОЧНЫЙ и С. М. КИШКО

О ФУНКЦИЯХ ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ АЗОТА И ОКИСИ УГЛЕРОДА ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С ЭЛЕКТРОНАМИ

Функции возбуждения полос двухатомных молекул, т. е. зависимости интенсивностей полос от энергии возбуждающих электронов, до настоящего времени изучены очень мало. Подвергались исследованию главным образом полосы молекул, находящихся в ионизированных состояниях (N_2^+ и CO^+). Что же касается нормальных неионизированных двухатомных молекул, полосатые спектры которых менее интенсивны, то измерения были проделаны только для некоторых полос азота [1].

Эти измерения были сделаны 25 лет назад с использованием фотографической регистрации интенсивностей. Из-за больших давлений азота (~0,1 мм рт. ст.) имели место многократные соударения электронов с молекулами газа, а также другие вторичные процессы, что в свою очередь приводило к искажению действительного хода функции возбуждения полос. Как было выяснено в работе одного из авторов [2], истинный вид оптических функций возбуждения можно получить лишь при отсутствии многократных соударений, ударов второго рода и ступенчатых возбуждений (что будет иметь место при малых давлениях газа в незначительных плотностях тока электронов), а также при достаточно хорошей монокинетичности пучка налетающих электронов.

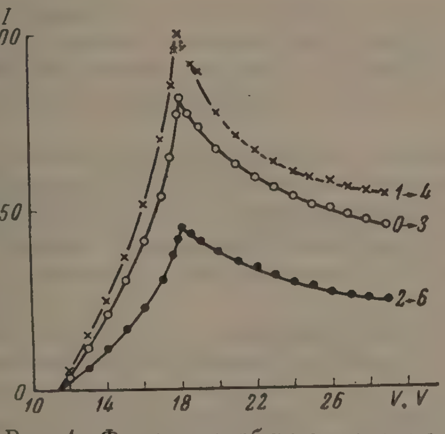


Рис. 1. Функции возбуждения полос второй положительной системы N_2

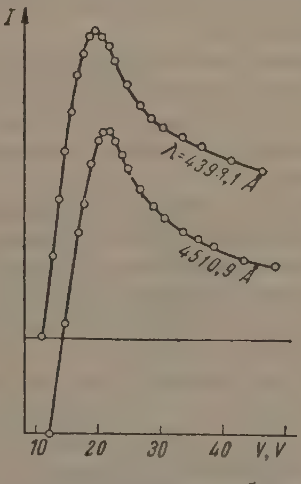


Рис. 2. Функции возбуждения полос системы Ангстрема CO

Именно в таких условиях нами и были проведены опыты по измерению функции возбуждения полос нормальных молекул N_2 и CO в видимой области. При этом для измерения интенсивностей была использована фотоэлектрическая регистрация (ФЭУ с усилителем постоянного тока).

Поскольку экспериментальная установка и методика измерений достаточно полно описаны в статье [3], то здесь мы остановимся только на результатах проведенных нами опытов.

На рис. 1 приведены функции возбуждения полос 0→3, 1→4, 2→6 второй положительной системы ($C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$) молекулярного азота, а на рис. 2 — функции возбуждения полос 0→0 и 1→1 системы Ангстрема ($B^1\Sigma \rightarrow A^1\Sigma$) окиси углерода. Как видно из приведенных графиков, функции возбуждения всех наблюденных нами полос N_2 и CO начинаются сразу за потенциалом возбуждения верхних электронных уровней $C^3\Pi$ (для N_2) и $B^1\Sigma$ (для CO), потенциалы возбуждения которых соответственно равны 11 и 10,8 V [4].

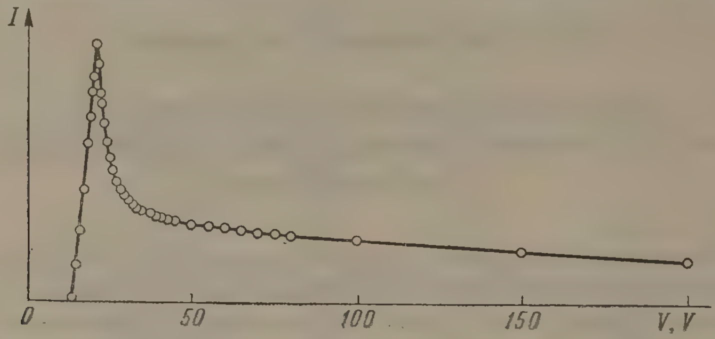


Рис. 3. Функция возбуждения полосы 0 → 3 второй положительной системы N_2

Максимумы на кривых для всех полос данной системы совпадают (в пределах погрешности отсчета ускоряющего потенциала, равного 1V) и лежат при 18 V для N_2 и при 20 V для CO. При дальнейшем увеличении ускоряющего потенциала кривые спадают сначала быстро, затем весьма медленно.

Для функций возбуждения полос N_2 характерен более острый максимум, лежащий ближе к потенциалу возбуждения (~7 eV), максимумы же для CO несколько округлены и расположены немного далее от потенциала возбуждения полосы (~9 eV). Причина этого, по-видимому, лежит в различной мультиплетности электронных уровней молекул (триплеты для N_2 и одиночники для CO).

Эти результаты нами получены при давлениях $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (для азота) и $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (для окиси углерода) и при плотностях электронов в пучке менее $1 \cdot 10^{-3}$ А см$^{-2}$. Область разброса скоростей электронов пучка равнялась примерно 1 V. Интересно отметить, как это было показано для азота в уже цитируемой работе [3], что с увеличением давления газа положение максимума функции возбуждения полосы смещается в сторону меньших потенциалов (из-за появления многократных соударений).

Например, при измерении функции возбуждения полосы 0→4 азота уже при давлении около $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. получается искаженная кривая, которая почти полностью совпадает с соответствующей кривой Лангстрота [1].

На рис. 3 показана функция возбуждения полосы $N_2(0 \rightarrow 3)$, промеренная в сравнительно большой области скоростей электронов (до 200 eV). Как видно, медленное спадание кривой за максимумом всюду имеет монотонный характер.

Резюмируя сказанное, приходим к выводу, что на функциях возбуждения исследованных нами полос спектра нормальных молекул N_2 и CO никаких заметных вторичных максимумов не обнаруживается, хотя относительные интенсивности измерялись с точностью в 2—5%. В противоположность этому функции возбуждения полос ионов этих молекул обладают тонкой структурой, т. е. имеют несколько ярко выраженных максимумов [5].

Кафедра оптики
Ужгородского гос. университета

Цитированная литература

1. Langstroth G. O., Proc. Roy. Soc. A, **143**, 166 (1934).
2. Запесочный И. П., Вестн. ЛГУ, № 11, 67 (1954).
3. Кишко С. М., Кучинка М. Ю., Оптика и спектроскопия, **6**, 580 (1959).
4. Герцберг Спектры и строение двухатомных молекул.— ИЛ, М., 1949.
5. Запесочный И. П., Кишко С.М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 965 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. П. БОГДАНОВА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ АТОМОВ

Неупругие соударения свободных электронов с атомами газа играют существенную роль в возбуждении свечения разреженных паров и газов. Поэтому определение величин эффективных сечений неупругих соударений электронов с атомами и зависимости их от скорости электронов представляет большой как экспериментальный, так и теоретический интерес.

В настоящее время наиболее распространенным методом, при помощи которого проводится экспериментальное изучение оптических функций возбуждения, является метод двойного поля Ганле [1]. Этот метод позволяет производить измерения функций возбуждения спектральных линий с достаточно высокими потенциалами возбуждения. Метод Ганле практически неприменим для изучения функций возбуждения спектральных линий с потенциалами возбуждения 1,5÷3 V. Причиной этого является невозможность получения достаточно интенсивных электронных пучков таких скоростей из-за наличия объемных зарядов, препятствующих прохождению электронов через диафрагму, потенциал которой составляет 1,5÷3 V.

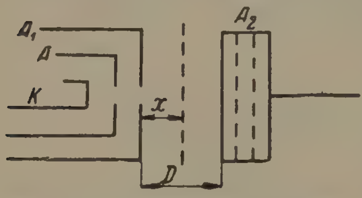


Рис. 1. Схематическое устройство электронной пушки

Для получения достаточно интенсивных электронных пучков малых скоростей можно применить задерживающее поле. Измерение функций возбуждения в задерживающих полях возможно лишь в том случае, если атом будет излучать практически в той же точке пространства, где произошло столкновение. Простой расчет показывает что для большинства атомов перемещение за время пребывания атома в возбужденном состоянии должно быть порядка 10^{-4} см. Таким перемещением при измерении функций возбуждения можно пренебречь.

Рассмотрим электронный пучок, прошедший диафрагмы A и A_1 и попавший в пространство между электродами A_1 и A_2 (рис. 1), в котором будут производиться наблюдения столкновений между электронами и атомами. В методе Ганле эти электроды находятся под одинаковыми потенциалами определяющими скорость электронов, и электроны в пространстве между электродами A_1 и A_2 движутся равномерно. Если же на A_2 подать отрицательный потенциал, то электрическое поле между A_1 и A_2 будет тормозить движение электронов и они не достигнут A_2, а в некоторой плоскости между электродами остановятся, а затем начнут двигаться в обратном направлении, к A_1. При наличии объемного заряда распределение потенциала между электродами не будет линейной функцией от расстояния между ними.

Подобная задача рассмотрена Гвоздовером и Лукошковым [2]. Можно применить эти расчеты к настоящему случаю, для чего достаточно получить связь координаты поперечного сечения пучка с величиной потенциала в этом сечении.

В пространстве между электродом A_1 и плоскостью поворота электро- ов распределение потенциала должно удовлетворять уравнению Пуас- она:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = 2en(x); \qquad (1)$$

таком виде это справедливо для не сильно расходящегося пучка.

Если известна плотность тока влетающих электронов, то

$$I_0 = en(x)\, v(x) = en(x)\sqrt{\frac{2e}{m}V(x)},$$

де $n(x)$ концентрация электронов; $v(x)$ — скорость электронов. Отсюда

$$n(x) = \frac{I_0}{e\sqrt{\frac{2e}{m}V(x)}}, \qquad (2)$$

е. $n(x) \to \infty$ при $V(x) \to 0$. На самом деле $n(x)$ конечно, так как $v \neq 0$. Для решения уравнения (1) вводятся безразмерные величины

$$S = x,\ \omega = \sqrt{\frac{V}{V_1}} \text{ и } \alpha = \frac{2I_0}{I_1}, \qquad (3)$$

де $I_1 = \frac{4}{9}\sqrt{2e/m}\,\frac{V_1^{3/2}}{D^2}$, а V_1 — потенциал электрода A_1.

Тогда, решая уравнение (1), получаем связь между S и ω, т. е. между и x:

$$S = \frac{4}{3b^2}\left[(b - 2\gamma_0^2)\sqrt{b + \gamma_0^2} - (b\omega - 2\gamma_0^2)\sqrt{b\omega + \gamma_0^2}\right], \qquad (4)$$

де $b = \frac{16}{9}\alpha$.

В уравнение (4) входят еще две величины: α и γ_0, где γ_0 — значение риведенного потенциала в плоскости поворота электронов; α — определяет- я из соотношения (3), если известны потенциал электрода A_1, расстояние ежду электродами A_1 и A_2 и плоскость тока I_0. Плотность тока I_0 должна ыть измерена экспериментально. Значение γ_0 может быть найдено из гра- ических зависимостей γ_0 от α, приводимых Гвоздовером [3].

Таким образом, решая уравнение (4), можно определять скорости ектронов в различных точках пучка, а соотношение (2) позволяет опре- елять концентрации электронов в любом сечении пучка.

Нужно принять во внимание, что рассмотренная система представляет бой устройство клистронного типа, поэтому в такой системе возможно зникновение колебаний дециметрового или сантиметрового диапазона. озникновение колебаний вызовет пульсацию во времени плотности пучка счет группировки электронов по скоростям. Поэтому при подборе рабо- го режима необходимо принимать во внимание указанное обстоятельство. нтенсивные колебания возникают обычно в случаях, когда на электрод $_1$ подаются положительные потенциалы $\sim 200 \div 300$ V; следовательно, ля того чтобы предотвратить возникновение интенсивных колебаний, жно подавать на электрод A_1 меньшие потенциалы.

Кроме того, измерения функции возбуждения производятся при дав- ении исследуемого газа или пара $\sim 10^{-4} \div 10^{-3}$ мм рт. ст. Присутствие за затрудняет, с одной стороны, возникновение колебаний, но, с другой ороны, делает задачу отыскания функции $V(x)$ менее определенной, так к возникающие на пути электронного пучка положительные ионы частич- о компенсируют отрицательный объемный заряд пучка.

Для проверки применимости приведенных выше расчетов и выясне- ия роли мешающих причин были проведены измерения на известных функциях возбуждения линий $\lambda = 5461$ Å и $\lambda = 5791$ Å ртути. Измерени производились при потенциалах на электродах:

$$1)\ V_{A_1} = +21\ \text{V};\quad V_{A_2} = -4\ \text{V};\quad I_0 = 40\ \mu\text{A};\qquad 2)\ V_{A_1} = +21\ \text{V};\quad V_{A_2} = -8\ \text{V};\quad I_0 = 60\ \mu\text{A}$$

(I_0 — сила тока, измеряемая микроамперметром в цепи электрода A_2, когда на него подан потенциал, равный потенциалу электрода A_1). Давление паров ртути составляло 10^{-3} мм рт. ст.

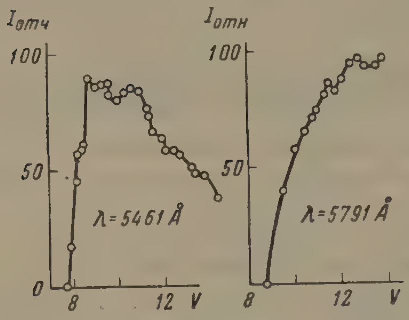


Рис. 2. Функции возбуждения линий ртути

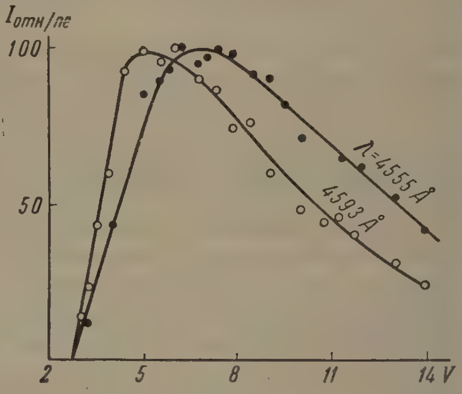


Рис. 3. Функции возбуждения компонент 2-го дублета главной серии цезия 4555÷4593 Å

Для снятия функции возбуждения необходимо получить спектрограмму, резко сфокусировав на щель спектрографа свечение, возникающее н пути электронного пучка, возбуждающего атомы. Результаты измерений представлены на рис. 2. Сравнение полученных результатов с боле ранними измерениями Фриша и Запесочного [4] указывает на вполне удо летворительное соответствие. Как видно из рис. 2, функция возбуждения линии $\lambda = 5461$ Å обнаруживает тонкую структуру, наблюденну ранее [4]. Положение максимумов на функции возбуждения в предела 0,5 V совпадает с положением их на кривых, полученных в [4].

Это означает, что в условиях эксперимента влияние колебаний, есл они и возникают, невелико и положительные ионы заметным образом н компенсируют отрицательный заряд пучка.

Далее в задерживающем поле было произведено измерение относительного хода функций возбуждения компонент второго дублета главно серии цезия $\lambda = 4555 \div 4593$ Å $(6^2S_{1/2} - 7^2P_{1/2, 3/2})$. Потенциал возбуждени этих линий 2,70 V. Измерения производились при давлении паров цези $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (110°). При таком давлении дублет реабсорбирован.

Задерживающие поля создавались между электродами A_1 и A_2 (рис. 1 находившимися при потенциалах, приводимых ниже:

$$1)\ V_{A_1} = +30\ \text{V};\quad V_{A_2} = -10\ \text{V};\quad I_0 = 100\ \mu\text{A};\qquad 2)\ V_{A_1} = +30\ \text{V};\quad V_{A_2} = -15\ \text{V};\quad I_0 = 70\ \mu\text{A};\qquad 3)\ V_{A_1} = +30\ \text{V};\quad V_{A_2} = -10\ \text{V};\quad I_0 = 70\ \mu\text{A}.$$

Величина тока регулировалась дополнительным электродом A, расположенным между катодом и электродом A_1 (см. рис. 1). Сравнение интенсивностей производилось фотографическим способом. Результаты измерений представлены на графике рис. 3. Для удобства сравнения фун ии возбуждения линий приведены к одному масштабу. Точность измереий относительного хода интенсивностей для дублета составляет 5%. Как идно из рис. 3, отклонения экспериментальных точек от проведенных ривых значительны, но недостаточная точность наблюдений не позволяет веренно провести кривую через экспериментальные точки.

Если известна упругость паров, известны размеры сосуда и абсолютые значения чисел f (сил осцилляторов), можно учесть влияние реаборбции на отношение интенсивностей компонент дублета. В настоящем лучае учет реабсорбции производился в предположении, что в месте проождения пучка электронов сосредоточены все излучающие атомы, а в осальной части сосуда — поглощающие. Для дублета $\lambda = 4555 \div 4593$ Å ри скорости электронов, соответствующей 14 V, отношение интенсивнотей получилось равным

$$\frac{I_{4555}}{I_{4593}} = 8 \pm 1.$$

Как видно из рис. 3, вблизи порога возбуждения у слабой компоненты ублета более крутой ход функции возбуждения по сравнению с сильной. то приводит к тому, что отношение интенсивностей компонент дублета еняется в зависимости от скорости электронов. Так, например, при скоости электронов 2,9 V оно равно 2,0; при скорости электронов 5,5 V оно же оказывается равным 4,3 и затем возрастает до 8.

В заключение выражаю благодарность С. Э. Фришу за внимание и инерес к работе.

Цитированная литература

1. Hanle W., Z. Phys., **56**, 94 (1929).
2. Лукошков В. С., Ж. эксперим. и теор. физ., **6**, 624 (1936).
3. Гвоздовер С. Д., Теория электронных приборов сверхвысоких частот.— Гостехиздат, М., 1956.
4. Фриш С. Э., Запесочный И. П., Докл. АН СССР, **95**, № **5**, 971 (1954); Изв. АН СССР. Сер. физ., **19**, 5 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

В. Е. ЯХОНТОВА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛИНИЙ ГЕЛИЯ СЕРИИ 2^1S-n^1P ЭЛЕКТРОННЫ УДАРОМ

Как известно, эффективные сечения возбуждения линий при столкновениях атомов с электронами могут быть определены оптическим методо [1]. Газ, заключенный в специальной трубке, возбуждается монокинетическим пучком электронов, после чего измеряется интенсивность испускаемых линий. Обычно давление газа и плотность тока в пучке выбираютс настолько низкими, что единственным источником, вызывающим излучение исследуемой линии, является возбуждение атомов электронным ударо и спонтанные переходы. При этом интенсивность линии, соответствующе переходу с некоторого уровня j на другой уровень k, определяется выражением:

$$I_{jk}=CN\frac{i}{e}Q_{jk}h\nu_{jk},\qquad (1$$

где I_{jk} — интенсивность линии; N — число атомов в единице объема; e — заряд электрона; i — сила тока в пучке; Q_{jk} — эффективное сечение линии; C — известная постоянная, определяемая из геометрических характеристик всей установки. Измерив интенсивность линии при условиях при которых формула (1) справедлива, можно по этой формуле определит эффективное сечение линии. Практически применимость формулы (1 проверяется тем, что зависимость интенсивности линии от силы тока и о давления должна быть линейной.

Линейная зависимость интенсивности от силы тока наблюдается для всех измеренных линий гелия в довольно широких пределах. Прямая пропорциональность между интенсивностью и давлением для большинства линий гелия сохраняется вплоть до давлений 0,005 мм рт. ст. и выше Однако для линий серии 2^1S — n^1P отступление от линейности начинаетс при весьма низких давлениях (порядка 10^{-5} мм рт. ст.). Измерение интенсивности линий при таком низком давлении технически трудно (из-за малой их интенсивности). Поэтому определение эффективных сечений этих линий описанным способом неудобно.

Указанная особенность для линий серии 2^1S — n^1P объясняется увеличением заселенности уровней n^1P за счет поглощения резонансного излучения 1^1S — n^1P. Вследствие этого поглощения интенсивность линии соответствующей переходу на невозбужденный уровень, уменьшается, интенсивность линии, соответствующей переходу на уровень 2^1S, соответственно увеличивается. Таким образом, происходит «трансформация» резонансного излучения в излучение 2^1S — n^1P, причем трубка, в которо происходит возбуждение, превращается в пространственный источни излучения, яркость которого, а также распределение яркости вдоль радиуса трубки зависят от давления газа.

Рассмотрим, как будет изменяться интенсивность линии, соответствующей переходу 2^1S — n^1P при изменении давления. При очень малых давлениях поглощение резонансного излучения мало. Следовательно, возбуж дение атомов до уровня n^1P происходит только за счет возбуждения электронным ударом в объеме пучка и интенсивность линии будет выражаться формулой (1). При дальнейшем увеличении давления интенсивность линии увеличивается быстрее, чем по линейному закону. Характер зависимости интенсивности от давления определяется, во-первых, увеличением полного потока излучения и, во-вторых, изменением распределения яркости этого излучения вдоль радиуса трубки. Начиная с некоторого давления, излучение $1^1S - n^1P$ будет полностью поглощаться в объеме трубки. При этом интенсивность линии опять становится пропорциональной давлению и выражается формулой, аналогичной формуле (1), в которой, однако, должен присутствовать дополнительный множитель, учитывающий трансформацию излучения:

$$I_{jk} = CN \frac{i}{e} \frac{\sum\limits_{l=0}^{j-1} A_{jl}}{A_{jk}} Q_{jk} h\nu_{jk}; \qquad (2)$$

Здесь A_{jl} — вероятность спонтанного перехода с уровня j на уровень l. Следовательно, для определения эффективного сечения линий серии $2^1S - n^1P$ можно измерять интенсивность соответствующих линий при больших давлениях и эффективное сечение определять по формуле (2). При этом давление нужно выбирать, с одной стороны, достаточно большим, чтобы резонансное излучение $1^1S - n^1P$ полностью поглотилось, а с другой стороны, таким, чтобы на интенсивность линии еще не оказывали заметного влияния различные вторичные процессы (например, удары второго рода, реабсорбция).

Нами определялись эффективные сечения двух линий гелия: $\lambda = 5016$ Å ($2^1S - 3^1P$) и $\lambda = 3965$ Å ($2^1S - 4^1P$). Измерения производились на установке, описанной в работе [2]. Газ возбуждался пучком электронов определенной скорости, проходившим по оси цилиндрической стеклянной трубки. Оптическая часть установки состояла из трубки возбуждения, конденсорной линзы и монохроматора. Изображение оси трубки (электронного пучка) при помощи конденсорной линзы фокусировалось в плоскости входной щели монохроматора и пересекало щель под прямым углом по середине ее высоты. Для регистрации света использовался фотоумножитель ФЭУ-17 с усилителем постоянного тока. Для определения абсолютных значений интенсивности служила вольфрамовая лампа с известным распределением энергии по спектру.

Измерения проводились при большом давлении газа (0,1 мм рт. ст.). Эффективные сечения линий вычислялись по формуле (2). Для определения величины давления, начиная с которого можно считать справедливой формулу (2), была измерена зависимость интенсивности исследуемых линий от давления.

Полученные результаты приведены на рис. 1 и 2 (кривые *2*), из которых видно, что, начиная с давлений порядка 0,1 мм рт. ст., экспериментальные кривые имеют участок, параллельный оси абсцисс. Следовательно, на этом участке интенсивность пропорциональна давлению и, по-видимому, условия, при которых выведена формула (2), выполнены. Однако может оказаться, что наличие на экспериментальных кривых участка, параллельного оси абсцисс, объясняется просто случайной компенсацией увеличения интенсивности линии из-за «трансформации» излучения уменьшением ее интенсивности в связи с какими-либо другими вторичными процессами. Поэтому было произведено специальное исследование того, как влияют на интенсивность рассматриваемых линий при давлении 0,1 мм рт. ст. столкновения второго рода, ступенчатые возбуждения и реабсорбция излучения. Оказалось, что на интенсивность линии $\lambda = 5016$ Å эти процессы практически не влияют, на интенсивность же линии $\lambda = 3965$ Å они влияют не сильно, уменьшая ее примерно на 5%. Это учитывалось при определении эффективного сечения линии $\lambda = 3965$ Å.

Чтобы проверить, действительно ли при давлении 0,1 мм рт. ст. излучение $1^1S - n^1P$ полностью поглотилось, был произведен также приближенный теоретический расчет зависимости интенсивности линий серии $2^1S - n^1P$ от давления [3]. В результате было получено следующее выражение для интенсивности линии:

$$I_{jk} = CN\frac{i}{e}\frac{\sum\limits_{l=0}^{j-1} A_{jl}}{A_{jk}} Q_{jk}\, h\nu_{jk}\left\{1 - \frac{2(1-\eta)}{(\gamma r_0)^2}\cdot\frac{1+\gamma r_0 \operatorname{sh}\gamma r_0 - \operatorname{ch}\gamma r_0}{1 + \frac{1-\sqrt{\eta}}{1+\sqrt{\eta}}e^{-2\gamma R}}\times\right.$$
$$\left.\times\left[e^{-\gamma H\frac{d_1}{d_2}} + \frac{1-\sqrt{\eta}}{1+\sqrt{\eta}}e^{-\gamma\left(2R - H\frac{d_1}{d_2}\right)}\right]\right\}. \qquad (3)$$

Здесь R — радиус трубки, в которой происходит возбуждение газа; r_0 — радиус электронного пучка; $\eta = \frac{A_1}{A_1+A_2}$; A_1 — вероятность перехода $2^1S - n^1P$; A_2 — вероятность перехода $1^1S - n^1P$; $\gamma = 2x\sqrt{\eta}$; x — коэффициент поглощения среды; $2H$ — высота входной щели монохроматора; d_1 — расстояние от источника света до конденсорной линзы; d_2 — расстояние от конденсорной линзы до плоскости щели. На рис. 1 и 2 показаны кривые *1*, построенные по формуле (3) для линий $\lambda = 5016$ Å и $\lambda = 3965$ Å Из рисунков видно, что хотя теоретические кривые лежат несколько выше экспериментальных, они имеют одинаковый характер. Некоторое несоответствие теоретических кривых с экспериментальными объясняется приближенностью метода.

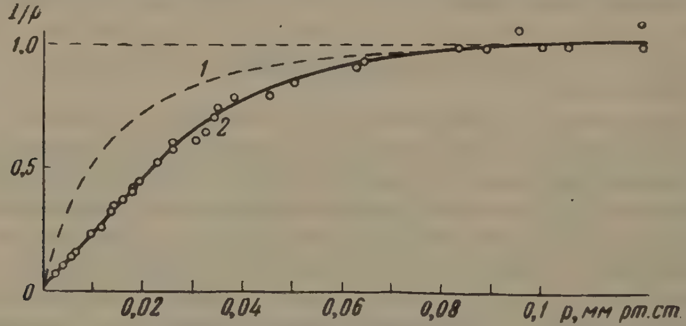


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий $\lambda = 5016$ Å от давления: *1*—кривая, построенная по формуле (3); *2* — экспериментальная кривая

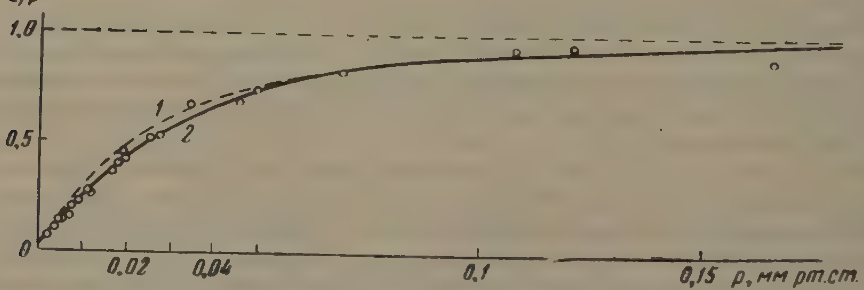


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для линии $\lambda = 3965$ Å

При определении эффективных сечений линий $\lambda = 5016$ Å и $\lambda = 3965$ Å мы предполагали (на основании анализа формы экспериментальных кривых), что при давлении 0,1 мм рт. ст. условия, при которых справедлива формула (2), выполнены. Это значит, что величина I/p (рис. 1 и 2) достигла уже своего наибольшего значения. Полученные нами теоретические кривые позволяют проверить правильность этого предположения. Из теоретических кривых видно, что при давлении 0,1 мм рт. ст. для линии $\lambda = 5016$ Å величина I/p действительно достигает своего наибольшего значения, а для линии $\lambda = 3965$ Å величина I/p отличается от наибольшего значения на 9%. Поэтому при определении эффективного сечения линии $\lambda = 3965$ Å в правую часть формулы (2) вводился поправочный множитель 0,91.

В результате измерений были получены следующие значения для эффективных сечений (соответствующие энергии электронов 100 eV, т. е. максимуму возбуждения): для линии $\lambda = 5016$ Å $Q_{jk} = 3{,}5 \cdot 10^{-20}$ см^2; для $\lambda = 3965$ Å $Q_{jk} = 1{,}5 \cdot 10^{-20}$ см^2. Отметим, что Лис [4], проводивший измерения этих же величин без учета поглощения, получил для линии $\lambda = 5016$ Å значение $100 \cdot 10^{-20}$ см^2, а для $\lambda = 3965$ Å — $34 \cdot 10^{-20}$ см^2.

Цитированная литература

1. Месси Г., Бархон Е., Электронные и ионные столкновения, гл.2, § 4.—ИЛ, М., 1958.
2. Яхонтова В. Е., Вестн. ЛГУ, № 10, 27 (1959).
3. Яхонтова В. Е., Клиот-Дашинский М. И., Оптика и спектроскопия, **7**, 446 (1959).
4. Lees J., Proc. Roy. Soc. A, **137**, 173 (1932).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

А. М. БУХТЕЕВ и Ю. Ф. БЫДИН

РЕЗОНАНСНАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА ИОНОВ И АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Введение

Исследование процессов резонансной перезарядки ионов и атомо щелочных металлов при медленных столкновениях представляет интере как для теории взаимодействия атомных частиц, так и для некоторы практических целей.

Теоретические расчеты сечения резонансной перезарядки были выполнены Фирсовым [1] для элементов, у которых основным состояние атома и иона является S-состояние. Так как щелочные металлы удовлетворяют этому условию, то измерение сечений резонансной перезарядк щелочных металлов и их зависимости от скорости ионов создает возможность проверки теории Фирсова.

В последнее время в связи с разработкой цезиевых диодов (устройств в которых тепловая энергия непосредственно превращается в электрическую) и использованием в них ионов цезия для компенсации объемного заряда вопрос о величине сечения резонансной перезарядки и его зависимости от энергии для цезия и для других щелочных металлов приобретает особое значение.

Нами ранее было измерено эффективное сечение резонансной перезарядки калия [2].

Настоящая работа посвящена измерению эффективных сечений резонансной перезарядки для Cs, Rb, K и Na в интервале энергий от 150 д 2100 eV. Измерения производились методом вытягивания медленных положительных ионов, образующихся при перезарядке в камере, наполненной парами щелочного металла.

Данные об упругости пара калия, необходимые для определения сечений резонансной перезарядки, были взяты нами из работы Дичборн и Джилмора [3].

Поскольку литературные данные для давления паров Cs, Rb и N обнаруживают значительное расхождение, при определении сечения резонансной перезарядки ионов этих металлов был применен косвенны метод, использующий результаты, полученные для калия (подробнее о этом будет сказано ниже).

Описание установки и методика измерений

Положительные ионы щелочных металлов получались из термоионного источника *1* (рис. 1), представляющего собой накаливаемую излучение от вольфрамовой спирали никелевую пластинку *2*, на которую наносилас алюмосиликатная смесь, приготовленная по рецепту Еремеева [4].

Масс-спектрометрический анализ показал, что источник дает в основном ионы того щелочного металла, карбонат которого введен в алюмосиликатную смесь. Наличие в ионном пучке ионов других щелочных металлов изменялось, в зависимости от чистоты материалов смеси, от 0,3 до 7 %

Ионы, ускоренные полем диафрагмы *3*, фокусировались при помощи системы электродов *4* и через коллиматор *5* с отверстиями диаметром 0,8 мм попадали в камеру перезарядки *6*. Камера перезарядки (рис. 2) была выполнена в виде массивного (для увеличения тепловой инерции) медного цилиндра. Фарфоровые изоляторы *а* обеспечивали ее тепловую и электрическую изоляцию от остальной части прибора. Камера и электроды *7* и *8* (рис. 1) нагревались излучением от двух вольфрамовых спиралей *б*. На время измерений эти спирали выключались и камера поддерживалась при нужной температуре посредством добавочной спирали *в*. Термометр сопротивления, вмонтированный в корпус, позволял измерять температуру камеры перезарядки с точностью ± 0,3°. Для всех щелочных металлов эта температура поддерживалась такой, чтобы давление паров их составляло $(4 \div 7) \times 10^{-5}$ мм рт. ст.

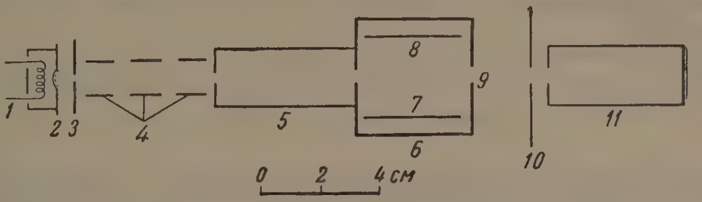


Рис. 1. Схема установки: *1* — термоионный источник; *2* — никелевая пластинка; *3* — ускоряющая диафрагма; *4* — система фокусирующих электродов; *5*— коллиматор; *6* — камера перезарядки; *7* и *8* — электроды, предназначенные для вытягивания медленных ионов; *9* — выходное отверстие камеры перезарядки; *10* —диафрагма для запирания вторичной эмиссии из фарадеева цилиндра; *11* — фарадеев цилиндр

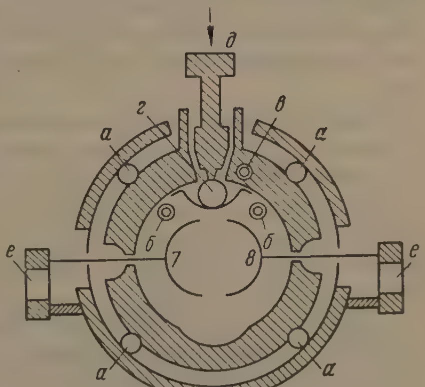


Рис. 2. Камера перезарядки: *а* — фарфоровые изоляторы; *б* и *в* — вольфрамовые спирали; *г* —стеклянная ампула; *д* — боек механизма для раздавливания ампулы; *е* — кварцевые изоляторы

Электроды *7* и *8* (рис. 1), предназначенные для собирания медленных ионов, при помощи молибденовых стержней были закреплены на находившихся вне камеры перезарядки кварцевых изоляторах *е*. Один из этих электродов, служивший в качестве измерительного, был соединен с электрометрическим усилителем ЭМУ-3 с чувствительностью 6×10^{-13} А/дел.

Корпус камеры перезарядки во всех опытах находился при потенциале +18 V относительно земли, что было необходимо для запирания вторичной эмиссии с него и предотвращения ухода на него медленных положительных ионов, образующихся в камере перезарядки.

Не испытавшие перезарядки положительные ионы и образовавшиеся быстрые нейтральные атомы выходили из камеры перезарядки через отверстие *9* (рис. 1) и попадали в фарадеев цилиндр *11* (рис. 1), ток I на который измерялся ламповым электрометром.

После ряда предварительных контрольных опытов мы впускали в камеру перезарядки, наполненную парами щелочного металла, первичный пучок ионов и, подавая на электрод *8* (рис. 1) положительный потенциал, направляли медленные ионы на электрод *7* (рис. 1). Ток этих ионов $I_н$ достигал насыщения уже при ускоряющей разности потенциалов, равной

4÷6 V, и полностью исчезал при подаче задерживающей разности потенциалов такой же величины.

Отношение $\frac{I_н}{I+I_н}$ в пределах погрешности наших измерений не зависело от величины первичного тока и линейно зависело от давления паров щелочных металлов, что свидетельствовало об однократности столкновений.

Подсчет эффективных сечений резонансной перезарядки мы производили по формуле

$$Q = -\frac{\ln\left(1-\frac{I_н}{I+I_н}\right)}{nx},$$

где n — число атомов щелочного металла в 1 см^3; x — длина пути в парах щелочного металла, которая принималась равной длине камеры перезарядки.

Для определения n мы использовали данные [3] о зависимости упругости пара калия от температуры.

Так было измерено сечение резонансной перезарядки Q и его зависимость от энергии для калия.

Однако надежность измерения сечений для других щелочных металлов таким же способом, как и для калия, вызывала сомнение. В литературных данных имеются большие расхождения в значениях давления пара какого-либо щелочного металла при одной и той же температуре [5]. Кроме того, применение различных методов измерения давления пара и его зависимости от температуры для разных щелочных металлов могло приводить к ошибкам различной величины. Все это могло искажать действительные соотношения сечений резонансной перезарядки для щелочных металлов.

Поэтому нами было произведено непосредственное сравнение сечений Q для Cz, Rb, K Na путем измерения давления паров этих металлов по поверхностной ионизации их на окисленном вольфраме.

Из литературных данных [6] известно, что коэффициент поверхностной ионизации для Cs, Rb и K на окисленном вольфраме равен 100%; имеются также данные, свидетельствующие о том, что для Na он тоже близок к 100% [6].

Специальныйм онтаж, состоящий из двух полуцилиндров со щелями и вольфрамовой нити, натянутой по их оси, помещался против щели, проделанной в камере перезарядки. После очистки сильным прокаливанием нить окислялась при соблюдении определенного режима окисления, и монтаж был готов к измерениям.

При помощи этого монтажа были сняты зависимости тока поверхностной ионизации i от накала нити, которые позволили выбрать для каждого щелочного металла рабочую точку на шкале температур нити.

Затем определялись зависимости отношения $\frac{I_н}{I+I_н}$ от тока поверхностной ионизации i при изменении температуры камеры перезарядки и постоянном накале нити, соответствующем выбранной рабочей точке. Эти зависимости, как и следовало ожидать, оказались прямыми линиями, проходящими через начало координат, и позволили определить соотношение сечений Q для Cs, Rb, K и Na при какой-то определенной энергии.

Действительно, если воспользоваться соотношением

$$i \sim n\sqrt{\frac{kT}{2\pi M}},$$

вытекающим из кинетической теории газов, то для отношения сечений резонансной перезарядки двух любых щелочных металлов легко получить формулу

$$\frac{Q_l}{Q_m} = \frac{\ln\left(1-\frac{I_{\text{н}}}{I+I_{\text{н}}}\right)_l}{\ln\left(1-\frac{I_{\text{н}}}{I+I_{\text{н}}}\right)_m}\cdot\sqrt{\frac{M_m T_l}{M_l T_m}},$$

где l, m — индексы, обозначающие тот или иной щелочной металл; M — масса атома щелочного металла; T — температура камеры перезарядки, которой соответствует некоторое значение тока поверхностной ионизации i (расчетное).

По измеренному сечению для калия подсчитывались сечения для Cs, Rb и Na при какой-то одной определенной энергии. Для получения зависимости сечения резонансной перезарядки Cs, Rb и Na от энергии были сняты зависимости отношения $\frac{I_{\text{н}}}{I+I_{\text{н}}}$ от энергии для этих элементов при постоянном токе поверхностной ионизации i и при постоянном накале нити, соответствующем выбранной рабочей точке.

Надежность полученных результатов зависит прежде всего от того, с какой уверенностью можно принять, что коэффициент поверхностной ионизации на окисленном вольфраме для всех исследованных щелочных металлов в условиях наших опытов равен 100%. Для Cs, Rb это несомненно так; возможно, что и для K коэффициент поверхностной ионизации в условиях наших опытов отличается от 100% очень незначительно. Однако для Na он может существенно отличаться от 100%. Поэтому данные для Na могут вызывать сомнения и являются менее надежными, а систематическая ошибка для них может быть большой.

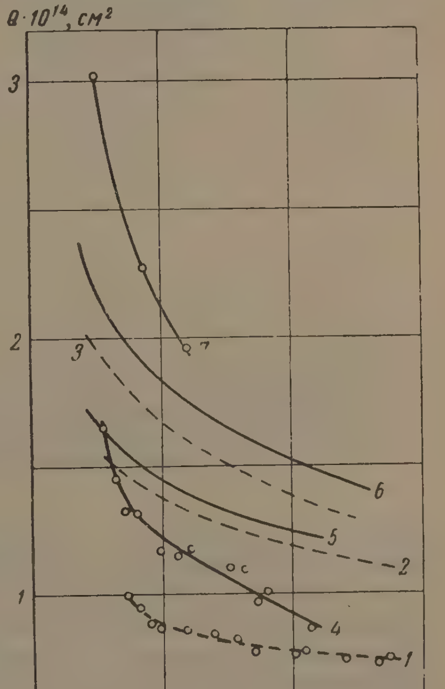


Рис. 3. Зависимость эффективного сечения резонансной перезарядки Q от скорости ионов v для Cs и Rb. Сплошные кривые — перезарядка Cs^+ в Cs; пунктир — перезарядка Rb^+ в Rb; *1* и *4* — экспериментальные кривые; *2* и *5* — теоретические кривые, рассчитанные по формуле Демкова [7]; *3* и *6* — теоретические кривые, рассчитанные по формуле Фирсова [1]; *7* — экспериментальная кривая Кушнира [8] для перезарядки Cs^+

Систематическая ошибка, одинаковая для всех исследованных щелочных металлов, могла быть связана с неточностью определения давления паров калия, так как эффективные сечения резонансной перезарядки Cs, Rb и Na определялись через эффективное сечение резонансной перезарядки K. Средние случайные ошибки при определении сечений резонансной перезарядки Cs, Rb, K и Na в области больших энергий не превышали 10% и при уменьшении энергии увеличивались до 15%.

Результаты и их сравнение с теорией и экспериментом

Результаты измерений представлены в виде зависимости эффективных сечений резонансной перезарядки Q от скорости ионов v для Cs, Rb (рис. 3, кривые *1* и *4*), K и Na (рис. 4, кривые *4* и *1*). На тех же рисунках приведены теоретические кривые зависимости сечений резонансной перезарядки от скорости для этих же металлов. Кривые *3* и *6* рассчитаны по формулам Фирсова [1], кривые *2* и *5* — по формулам Демкова [7]. Кривые *7* на обоих рисунках построены по данным экспериментальной работы Кушнира [8] для резонансной перезарядки Cs^+ (рис. 3) и K^+ (рис. 4).

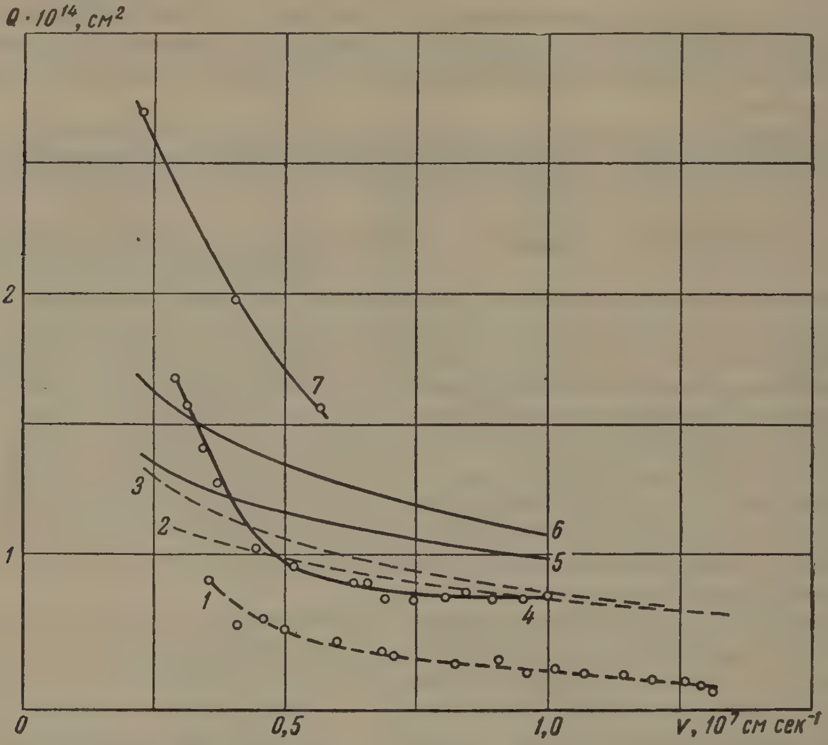


Рис. 4. Зависимость эффективного сечения резонансной перезарядки Q от скорости ионов v для K и Na. Сплошные кривые — перезарядка K^+ в K; пунктир — перезарядка Na^+ в Na; остальные обозначения — те же, что на рис. 3. Масштаб по оси ординат, как и на рис. 3, равномерный (цифра 0 относится только к оси абсцисс)

Полученные нами результаты и сравнение их с теоретическими и экспериментальными данными показывает, что во всем исследованном интервале скоростей сечения Q для разных щелочных металлов при одной и той же скорости отличаются незначительно (40÷50% в области малых скоростей нашего интервала измерений и 15÷25% в области больших скоростей).

Сечение Q для всех щелочных металлов монотонно убывает с возрастанием скорости, причем в области малых скоростей несколько быстрее, чем в области больших скоростей исследованного интервала.

Теоретические кривые $Q(v)$ для всех случаев лежат выше соответствующих экспериментальных кривых. В области малых скоростей нашего интервала измерений для всех щелочных металлов наблюдается более быстрый рост сечения Q с уменьшением скорости v, чем предсказывается теорией. В области больших скоростей ход теоретических кривых $Q(v)$ в общем отражает ход экспериментальных кривых, но теоретические значения сечений Q в 1,5÷1,2 раза превышают экспериментальные.

Экспериментальные данные работы Кушнира для ионов Cs^+ и K^+ той области скоростей, где они совпадают с нашим интервалом измере- ий, дают более высокие значения сечений по сравнению с нашими. азница в значениях сечений составляет 50÷60%.

Учитывая отсутствие надежных данных о зависимости давления паров s, Rb, K и Na от температуры и трудности точного измерения давления аров этих металлов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., согла- ие теории и эксперимента следует признать приемлемым, за исключением ой области скоростей, где наблюдается более быстрый рост сечения со коростью, чем это дается теорией.

В заключение мы хотим выразить глубокую благодарность В. М. Ду- ельскому за постоянный интерес и ценные советы при выполнении работы.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Фирсов О. Б., Ж. эксперим. и теор. физ., **21**, 1001 (1951).
2. Быдин Ю. Ф., Бухтеев А. М., Ж. техн. физ., **29**, 12 (1959).
3. Ditchburn R. W., Gilmour J. C., Rev. Mod. Phys., **13**, 310 (1941).
4. Еремеев М. А., Аш А. Х., Ж. техн. физ., **23**, 435 (1953).
5. Jackson D. A., Proc. Roy Soc., **143**, 455 (1934).
6. Datz S., Taylor E. H., J. Chem. Phys., 25, 3, 399 (1956).
7. Демков Ю. Н., Уч. зап. ЛГУ, № 146, вып. 8, 74 (1952).
8. Кушнир Р. М., Укр. фіз. ж., **3**, 788 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

Д. В. ЧКУАСЕЛИ, У. Д. НИКОЛЕЙШВИЛИ и А. И. ГУЛДАМАШВИЛИ

РЕЗОНАНСНАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследование взаимодействия быстрых ионов с атомами газа представляет большой интерес не только для теории взаимодействия заряженных частиц с атомами газа, но и для понимания свойств плазмы, а также процессов, происходящих в ускорителях заряженных частиц, электромагнитных сепараторах, масс-спектрометрах и т. д.

Из всех видов взаимодействия особенно интересным является случай наиболее вероятного процесса резонансной перезарядки [1, 2].

Для измерения сечений резонансной перезарядки положительных однозарядных ионов щелочных металлов нами была разработана методика отличная от применяемых ранее [3—5]. Отличие заключается в применении молекулярного пучка соответствующего вещества в качестве мишени взамен камеры столкновения с исследуемым газом. Эта методика позволила провести достаточно точные абсолютные измерения.

Описание установки

Опыты по измерению сечений резонансной перезарядки положительных однозарядных ионов щелочных металлов K^+, Cs^+ и Rb^+ производились на малом электромагнитном сепараторе [6].

Камера установки с ионным источником и приемно-измерительным устройством схематически представлена на рис. 1.

Для получения положительных ионов щелочных элементов используется ионный источник с ионизацией на поверхности. Ионный источник расположен вне магнитного поля. При помощи ионно-оптической системы и входной диафрагмы ионный пучок формируется и под действием магнитного поля фокусируется под углом 180°. Средний радиус траектории пучка составляет 555 мм.

Моноэнергетический ионный пучок наиболее распространенного изотопа через подвижную диафрагму со щелью (4 × 20 мм) поступает в приемно-измерительное устройство, расположенное в магнитном поле. Управляемая извне вакуумной камеры подвижная диафрагма является одновременно репером для юстировки прибора. За диафрагмой расположены пять пар плоско-параллельных пластин, электрически изолированных друг от друга. Вторая пара пластин используется в качестве измерительной, остальные — охранные.

Против второй пары пластин расположен двухлучевой молекулярный источник с монитором (рис. 2).

Главный канал прямоугольной формы (0,42 × 30 × 12 мм) с системой диафрагм служит для получения основного молекулярного пучка-мишени, бомбардируемого ионным пучком.

Второй канал, расположенный относительно главного канала приблизительно под углом 90°, а также система регулируемых диафрагм, взаимное расположение которых выверяется катетометром, предназначены для получения вспомогательного молекулярного пучка.

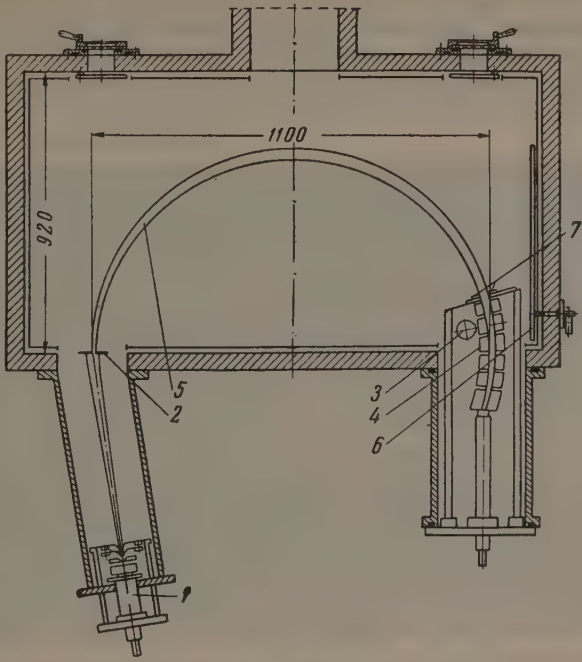


Рис. 1. Камера установки с ионным источником и приемно-измерительным устройством: *1* — ионный источник; *2* — входная диафрагма; *3* — молекулярный источник; *4*—приемно-измерительное устройство; *5* — ионный пучок; *6* — охлаждаемая пластина (для вымораживания паров щелочных металлов); *7* — подвижная диафрагма

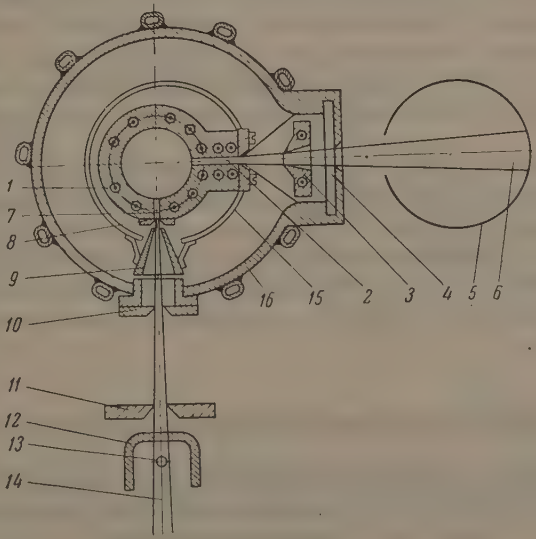


Рис. 2. Молекулярный источник: *1* —печь ; *2* — главный канал; *3* — горячая диафрагма; *4* — заслонка; *5* — цилиндрическая ловушка; *6* — основной пучок; *7* — вспомогательный канал; *8—11* — система диафрагм; *12* — анод; *13* — ионизатор; *14*—вспомогательный пучок; *15* — тепловой экран; *16* — охлаждаемый кожух

Интенсивность вспомогательного молекулярного пучка измеряется монитором — методом поверхностной ионизации. Интенсивность же основного молекулярного пучка-мишени измеряется методом взвешивания. Взвешивание производится сорбционными весами в вакууме на отдельной установке. Сорбционные весы представляют спираль из тонкой кварцевой нити, на которой подвешена ловушка. В ловушке, изготовленной из медной фольги в виде цилиндрической коробочки, конденсируется основной молекулярный пучок. Отсчеты положения весов производятся катетометром типа КМ-1. Средняя чувствительность весов составляет $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ г. При расчетах интенсивности принимается во внимание обратное рассеяние атомов из ловушки.

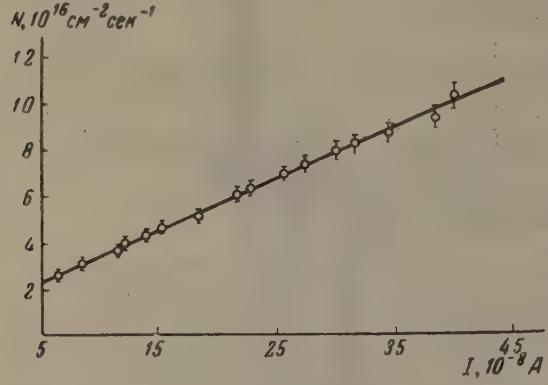


Рис. 3. Зависимость интенсивности молекулярного пучка от тока монитора

Измерение интенсивности основного и вспомогательного молекулярных пучков производится одновременно. В результате этих измерений получаются калибровочные кривые зависимости интенсивности N основного молекулярного пучка-мишени от тока монитора I.

При измерении сечений резонансной перезарядки значение интенсивности основного молекулярного пучка-мишени определяется калибровочной кривой по току монитора, так как установка не позволяет проводить непосредственное измерение взвешиванием. На рис. 3 приводится характерная калибровочная кривая для цезия. Аналогичные кривые получены для калия и рубидия. Воспроизводимость результатов от опыта к опыту сохраняется в пределах ± 10% для калия и ± 6% для рубидия и цезия.

Откалиброванный таким образом молекулярный пучок используется в качестве мишени. Молекулярный и ионный пучки пересекаются под прямым углом в объеме между второй парой пластин так, что горизонтальные плоскости симметрии пучков и системы пластин совпадают между собой.

Ток первичного ионного пучка измеряется цилиндром Фарадея глубиной 100 мм. Для предотвращения выхода вторичных электронов и отраженных ионов из цилиндра Фарадея принимаются специальные меры. Устанавливаются защитные пластины, между которыми создается поперечное электрическое поле, симметричное относительно Земли и ионного пучка. Схема включения Фарадеева цилиндра позволяет измерять истинный ионный ток.

Измерение сечений резонансной перезарядки

Для определения геометрии приемно-измерительного прибора снимался отпечаток траектории пучков: молекулярного, ионного и перезарядившихся быстрых атомов для случая резонансной перезарядки магния (рис. 4).

Как видно из рис. 4, дисперсия заряженных и перезарядившихся быстрых атомов в области детектирования (60 мм) вполне достаточна для их раздельного приема. Поэтому примененная методика позволяет определить сечение перезарядки как по регистрации быстрых нейтральных атомов, так и потенциальным методом. Следует отметить, что методика также позволяет одновременно с сечением перезарядки измерять и сечение обдирки.

В данной работе измерение сечений резонансной перезарядки щелочых ионов производилось потенциальным методом [2—5].

При измерении сечений резонансной перезарядки предполагалось, то в области энергий ионов от 5 до 30 keV, применяемых в наших изме-

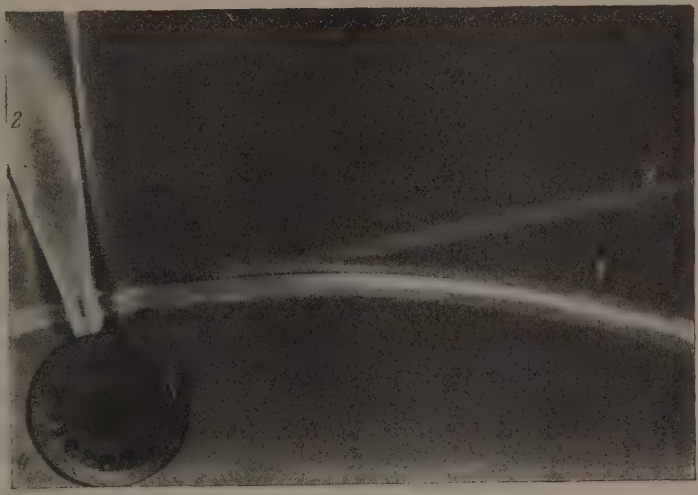


Рис. 4. Демонстрационная картина: *1* — ионный пучок; *2* — молекулярный пучок; *3* — перезарядившиеся быстрые атомы; *4* — молекулярный источник

рениях, сечение обдирки во много раз меньше сечений резонансной перезарядки. Поэтому специальных мер для измерения сечений обдирки не ринималось.

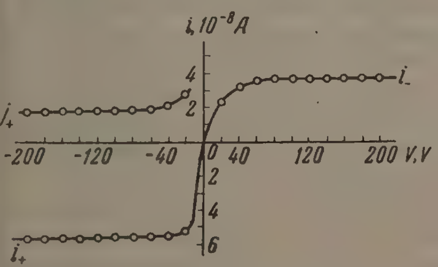


Рис. 5

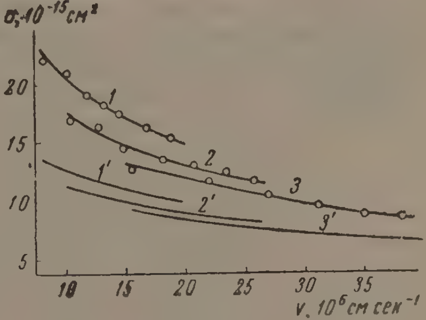


Рис. 6

Рис. 5. Вольт-амперная характеристика для измерительных пластин

Рис. 6. Кривые зависимости сечений резонансной перезарядки от скорости первичных онов: *1*, *2* и *3* — эксперим**е**тальные кривые для цезия, рубидия и калия, соответственно; *1'*, *2'* и *3'* — соответствующие теоретические кривые, рассчитанные по формуле Фирсова [7]

Геометрия приемно-измерительного прибора исключает возможность регистрации рассеянных ионов, угол которых в среднем меньше, чем ± 45°. Как известно из углового распределения рассеянных ионов [1, 2], при таких углах рассеяние практически равно нулю.

Таким образом, образование медленных ионов и электронов при взаимодействии быстрых однозарядных ионов с атомами газа обусловлено в основном процессами ионизации и перезарядки.

В результате процесса ионизации атомов газа число вновь образующихся медленных ионов и электронов одинаково, и их токи взаимно компенсируются. Поэтому сечение перезарядки однозначно определяется формулой

$$\sigma_{\text{п}} = \frac{j^+ v}{I^+ N l},$$

где j^+ — разность абсолютных значений положительных и отрицательных токов насыщения, определяемая из вольт-амперной характеристики (рис. 5); I^+ — ток первичных ионов; N — интенсивность молекулярного пучка; v — его средняя линейная скорость; l — длина пути ионного пучка в молекулярном пучке.

Результаты измерения сечений резонансной перезарядки положительных однозарядных ионов цезия, рубидия и калия в интервале энергии первичных ионов от 5 до 30 keV приводятся на рис. 6. На этом же рисунке приводятся теоретические кривые, полученные по расчетам Фирсова [7]. Кривые, полученные по формуле Демкова [8], с целью упрощения рисунка не приводятся. Как видно из рис. 6, сечение резонансной перезарядки монотонно убывает с увеличением скорости первичных ионов. Сечение также уменьшается при переходе к атомам с более высоким потенциалом ионизации.

Экспериментальные данные сечений резонансной перезарядки в среднем в полтора раза выше соответствующих теоретических значений.

Воспроизводимость результатов сохраняется в пределах ±15% для калия и ± 10% для рубидия и цезия. Этими цифрами и оценивается средняя ошибка измерений. Она связана в основном с ошибками определения интенсивности молекулярного пучка.

Цитированная литература

1. Сена Л. А., Столкновения электронов и ионов с атомами газа.— М.—Л., 1948.
2. Месси Г., Бархоп Е., Электронные и ионные столкновения.— М., 1958.
3. Kenne, Phil. Mag., 40, 369 (1949).
4. Hasted, Proc. Roy. Soc. A, **205**, 421 (1951).
5. Федоренко Н. В., Ж. техн. физ., **24**, 2113 (1954).
6. Гусев В. М., Чкуасели Д. В., Гусева М. И., Атомная энергия, **9**, 215 (1957).
7. Фирсов О. Б., Ж. эксперим. и теор. физ., **27**, 1001 (1951).
8. Демков Ю. Н., Уч. зап. ЛГУ; № 146, вып. 8, 74 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. В. ГУРЬЕВ, М. В. ТИХОМИРОВ и Н. Н. ТУНИЦКИЙ

ДИССОЦИАЦИЯ КРУПНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ УДАРЕ

Данная работа посвящена исследованию взаимодействия электрона с достаточно крупной молекулой в общем случае.

Исследования процессов электронного удара для органических молекул обычно призводятся на масс-спектрометре. В результате ионизации и диссоциации при электронном ударе в масс-спектрометре образуется большое количество осколочных ионов. Совокупность относительных количеств всех образующихся ионов и составляет так называемый масс-спектр вещества.

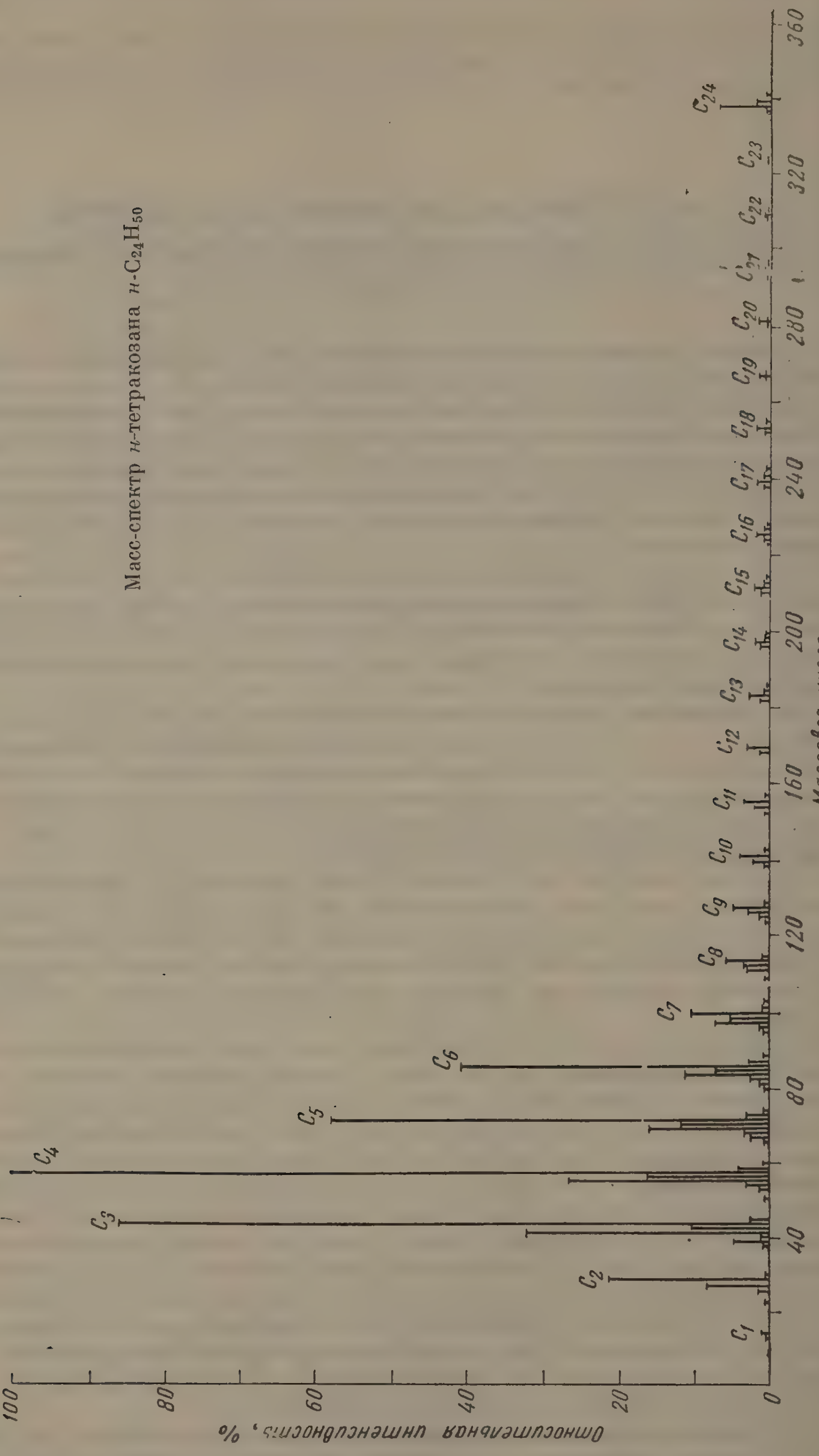
Конструкция обычных масс-спектрометров такова, что между образованием ионов и окончательным формированием пучка проходит время $\sim 10^{-6}$ сек. Небольшая часть (до 0,5%) ионов образуется за время такого порядка или больше. Исходные ионы для таких распадов обычно называют метастабильными.

Исследованию масс-спектров органических веществ посвящено большое число работ [1]. Из анализа этих работ можно сделать весьма важный вывод о том, что наиболее вероятные осколки содержат 3—4 атома углерода, независимо от структуры молекулы (при отсутствии двойных связей) и ее состава (если число замещающих водород или углерод атомов в углеводородном скелете не слишком велико).

Что же касается простейшего случая нормальных (неразветвленных) парафинов, то их масс-спектры очень сходны, а выше C_{16} — просто одинаковы [2], за исключением молекулярных ионов, доля которых очень невелика и экспоненциально уменьшается с ростом размеров молекулы [3]. В качестве примера на рисунке изображен масс-спектр *n*-тетракозана $C_{24}H_{50}$.

Обычно считают, что в результате удара электрона образуется возбужденный молекулярный ион, по всем степеням свободы которого перераспределяется полученная им энергия возбуждения до тех пор, пока достаточная энергия не сконцентрируется на той или иной связи, что приведет к ее диссоциации. Тем самым в общей форме предполагается, что в процессе диссоциации участвует молекулярный ион как целое. Попытки количественного расчета вероятности различных процессов диссоциации, исходя из этого допущения, были сделаны при помощи теории абсолютных скоростей реакций [4]. Как было недавно показано [5], масс-спектры при малых энергиях электронов (на 1÷2 eV выше потенциала ионизации молекулы) не могут быть даже качественно объяснены на этой основе. Наши расчеты [6] показали, что и при обычных энергиях электронов ($\sim$70 eV) молекулы не смогли бы диссоциировать так, как это происходит на опыте, при достаточно больших размерах молекулы (C_{44}).

Все эти несоответствия устраняются, если предположить, что энергия, передаваемая электроном, не успевает перераспределиться по всей молекуле до ее диссоциации. Это означает, что при процессах, сопровождающихся дисссоциацией молекулы, возбуждается лишь ограниченное число колебательных степеней свободы, и диссоциация происходит в области возбуждения.



Масс-спектр *н*-тетракозана *н*-$C_{24}H_{50}$

Предложенная гипотеза допускает довольно четкую эспериментальную проверку. В самом деле, если электрон «попадает» с приблизительно равной вероятностью в любую часть молекулы и передаваемая им энергия возбуждения распределяется лишь в небольшой части молекулы, то при диссоциации должна «вывалиться» именно эта часть молекулы в виде осколочного иона. Это означает, что осколочные ионы должны образовываться с вероятностью одного порядка из любой части молекулы. Проведенные нами прямые опыты с рядом веществ, например с неразветвленной молекулой C_9H_{20}, меченной в середине углеродом C^{13}, показали, что основные осколочные ионы $C_2H_5^+$, $C_3H_7^+$ и $C_4H_9^+$ действительно образуются таким образом, причем содержание C^{13} в ионах очено близко к тому, которое может быть вычислено из предположения о равновероятном их образовании из любой части молекулы [7]. Например, 46% ионов $C_3H_7^+$ содержат C^{13}.

При образовании указанных ионов из средних частей молекулы они, очевидно, захватывают атом водорода от остающихся частей молекулы. Как показывает анализ литературных данных [8] по потенциалам появления осколочных ионов $C_nH_{2n+1}^+$, переход атома водорода приводит к значительной компенсации энергии возбуждения, потребной для разрыва второй C — C-связи.

Интересно отметить, что такой механизм образования основных осколочных ионов имеет место во всем изученном нами интервале энергий от 1000 eV до энергий, на 1÷2 eV выше потенциала появления соответствующего иона *.

В тех случаях, когда происходит разрыв не только C — C-, но и C — H-связей, соответствующие осколочные ионы должны также, по нашей гипотезе, образоваться из «кусков» молекулы. Как было найдено ранее, для метана и этана изотопный эффект отрыва атомов водорода и дейтерия зависит от размеров ионов, от которого они «отрываются» [9]. Аналогичные результаты, полученные нами для осколочных ионов дейтерооктана [10], показывают, что изотопный эффект таков, как будто осколочные ионы с отрывом атомов водорода образуются не из целой молекулы октана с 18 атомами водорода (C_8H_{18}), а из «кусков» молекулы C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 и т. д., т. е. из частей молекулы, соответствующих по составу осколочным ионам, образующимся с разрывом одних C — C-связей.

Из нашей гипотезы следует, что масс-спектр не должен зависеть от размеров молекулы выше некоторого минимального (когда влияние концов молекулы будет достаточно малым). Это точно соответствует опытам (см. выше) при энергиях 50÷70 eV [2]. Нами были получены ионизационные кривые иона $C_3H_7^+$, образовавшегося из C_8H_{18} и $C_{19}H_{40}$. Оказалось, что эти кривые весьма близки вплоть до потенциала появления.

Таким образом, масс-спектры этих молекул сходны не только при 50÷70 eV, но и при любых энергиях электронов. Отсюда непосредственно следует, что взаимодействие электрона с молекулой не зависит от ее размеров, что подтверждает нашу гипотезу «о локальном» характере этого взаимодействия.

По-видимому, следует считать, что диссоциация при электронном ударе происходит за время порядка 10^{-13} сек, так как в случае значительно большего времени энергия смогла бы перераспределиться по всей молекуле.

При наличии в молекуле двойных связей или каких-либо иных возможностей сопряжения связей можно предположить, что энергия возбуждения будет легко передаваться через систему сопряжений связей (как это имеет место при химических реакциях). В случае молекулы бензола, представляющей собой замкнутую систему сопряженных связей, энергия возбуждения должна с этой точки зрения перераспределиться по всей молекуле, что должно понизить вероятность диссоциации. Поэтому

---

* Исследования масс-спектров при больших энергиях электронов были проведены Ю. М. Миллером.

в масс-спектре бензола доля молекулярного иона должна быть велика п сравнению с другими молекулами, что и наблюдается на опыте [2]. Ана логичные соображения применимы и в других случаях и дают качественно согласие с опытом.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Цитированная литература

1. Field F. H., Franklin J. L., Electron impact phenomena.— New York 1957.
2. Catalog of Mass-Spectral Data. — American Petroleum Institute, Research Pro ject, 44, 1955.
3. Гурьев М. В., Ж. физ. химии, **34**, 475 (1960).
4. Rosenstock H.M., Walenstein M. B., Warhaftig A. L., Eyring H., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., **38**, 667 (1952).
5. Friedman L., Long F. A., Wolfsberg M., J. Chem. Phys., **30**, 160 (1959).
6. Гурьев М. В., Диссертация, физико-хим. институт, М., 1959.
7. Гурьев М. В., Тихомиров М. В., Туницкий Н. Н., Докл АН СССР, **123**, 120 (1958).
8. Stevenson D. P., Trans. Faraday Soc., 49, 867 (1953).
9. Shissler D. O., Tomson S. O., Turkevich J., Disc. Faraday Soc. **10**, 46 (1951).
10. Гурьев М. В., Тихомиров М. В., Ж. физ. химии, **32**, 2731 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Г. Ф. ДРУКАРЕВ

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА СЕЧЕНИЙ СТОЛКНОВЕНИЙ АТОМОВ

1. Столкновения атомов делятся на быстрые или медленные в зависимости от отношения скорости движения ядер v к величине

$$v_0 = \frac{e^2}{\hbar}.$$

При медленных столкновениях ($v \ll v_0$) систему ядер и электронов целесообразно рассматривать как квазимолекулу. Математическим оформлением этой идеи является метод возмущенных стационарных состояний, использующий в качестве базиса для представления волновой функции системы молекулярные волновые функции электронов.

При быстрых столкновениях ($v \gg v_0$) можно использовать в качестве базиса волновые функции изолированных атомов.

В большинстве практически интересных задач дебройлевская длина волны оказывается значительно меньше атомных размеров. Поэтому для описания движения ядер можно пользоваться полуклассическим приближением. Естественно ожидать, что в таком приближении будут получаться такие же эффективные сечения, как и в параметрическом методе, где ядра считаются движущимися по определенной траектории, и электронная волновая функция удовлетворяет уравнению *

$$\left(H_e - i\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi = 0. \tag{1}$$

Как показано Бейтсом и Мак Керролом [1] на простейших примерах, метод возмущенных стационарных состояний при использовании полуклассических функций для ядер действительно эквивалентен параметрическому методу.

2. Простейшим случаем являются процессы, в которых происходит изменение состояния одного электрона. Тогда для рассмотрения столкновений используются двухцентровые функции электрона, совершающего переход.

Пусть A и B — два силовых центра (атомы или ионы) с массами M_A и M_B, в поле которых движется электрон. Обозначим координаты электрона относительно A, B и центра инерции соответственно через $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ и $\mathbf{r}$, расстояние между ядрами — через R, так что

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} + \frac{M_B}{M_A + M_B}\mathbf{R}; \qquad \mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \frac{M_A}{M_A + M_B}\mathbf{R}. \tag{2}$$

При неподвижных ядрах состояние электрона описывается функцией $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, удовлетворяющей уравнению

$$H_e\chi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon_n(R)\,\chi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \tag{3}$$

---

* Здесь и ниже используются атомные единицы:

$$\hbar = m_e = e = 1.$$

где

$$H_e = -\frac{1}{2}\Delta_r + U_A(\mathbf{r}_1) + U_B(\mathbf{r}_2). \tag{4}$$

Следует различать два вида функций χ: χ_A, которая при $R \to \infty$ и $\mathbf{r}_1 = \text{const}$ переходит в функцию $\psi_A(\mathbf{r}_2)$, описывающую систему $A + e$, и χ_B, которая при $R \to \infty$ и $\mathbf{r}_2 = \text{const}$ переходит в $\psi_B(\mathbf{r}_r)$, описывающую систему $B + e$. При этом подразумевается, что системы $A + e$ и $B + e$, получающиеся в пределе при $R \to \infty$, неподвижны.

Для рассмотрения столкновений целесообразно ввести функции, описывающие в пределе при $R \to \infty$ движущиеся системы $A + e$ и $B + e$. Такие функции были предложены и использованы для построения теории в работах Бейтса и Мак Керрола [1] и Бейтса [2].

Рассмотрим задачу в рамках параметрического метода, полагая $\mathbf{R} = \mathbf{R}(t)$.

Пусть в лабораторной системе координат A неподвижно, а B движется со скоростью $\mathbf{v}$.

В системе центра инерции скорости A и B будут соответственно:

$$\mathbf{v}_A = -\frac{M_B}{M_A + M_B}\mathbf{v}; \qquad \mathbf{v}_B = \frac{M_A}{M_A + M_B}\mathbf{v}.$$

Введем функции

$$\varphi_{An} = \chi_{An}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \exp\left[-i\left(v_A^2/2 + \varepsilon_n(\infty)\right)t + i\mathbf{v}_A\mathbf{r}\right] \tag{5}$$

и

$$\varphi_{Bm} = \chi_{Bm}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \exp\left[-i\left(v_B^2/2 + \varepsilon_m(\infty)\right)t + i\mathbf{v}_B\mathbf{r}\right] \tag{6}$$

(функции, введенные в работе [1], отличаются от (5) и (6) множителем $\exp\left\{-i\int\limits_{-\infty}^{t}\left[\varepsilon_{n,\,m}(\mathrm{R}) - \varepsilon_{n,\,m}(\infty)\right]dt\right\}$).

При $R \to \infty$ (5) и (6) переходят в

$$\varphi_{An} = \psi_{An}(\mathbf{r}_1) \exp\left[-i\left(v_A^2/2 + \varepsilon_n(\infty)\right)t + i\mathbf{v}_A\mathbf{r}\right] \tag{7}$$

и

$$\varphi_{Bm} = \psi_{Bm}(\mathbf{r}_2) \exp\left[-i\left(v_B^2/2 + \varepsilon_m(\infty)\right)t + i\mathbf{v}_B\mathbf{r})\right]. \tag{8}$$

Функции (7) и (8) описывают, соответственно, систему $A + e$, движущуюся со скоростью v_A, и $B + e$, движущуюся со скоростью v_B.

3. Действие оператора $L = H_e - i\frac{\partial}{\partial t}$ на волновые функции (5) и (6) выражается соотношениями:

$$L\varphi_{An} = \left\{-i\mathbf{v}\left[\nabla_R\chi_{An}(\mathbf{r}_1, \mathbf{R})\right]_{\mathbf{r}_1} + \left[\varepsilon_n(R) - \varepsilon_n(\infty)\right]\chi_{An}(\mathbf{r}_1, \mathbf{R})\right\} \times$$
$$\times \exp\left\{-i\left[\varepsilon_n(\infty) + v_A^2/2\right]t + i\mathbf{v}_A\mathbf{r}\right\} \tag{9}$$

и

$$L\varphi_{Bm} = \left\{-i\mathbf{v}\left[\nabla_R\chi_{Bm}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R})\right]_{\mathbf{r}_2} + \left[\varepsilon_m(R) - \varepsilon_m(\infty)\right]\chi_{Bm}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R})\right\} \times$$
$$\times \exp\left\{-i\left[\varepsilon_m(\infty) + v_B^2/2\right]t + i\mathbf{v}_B\mathbf{r}\right\}. \tag{10}$$

Отсюда видно, что при $R \to \infty$ φ_{An} и φ_{Bm} удовлетворяют уравнению Шредингера.

При больших скоростях можно в качестве приближения подставить вместо $\chi_{A,\,B}$ соответствующие атомные функции $\psi_A(\mathbf{r}_1)$ и $\psi_B(\mathbf{r}_2)$, т. е.

юльзоваться (7) и (8) вместо (5) и (6). Тогда формулы (9) и (10) переходят з

$$L\varphi_A = U_B(\mathbf{r}_2)\,\varphi_A \tag{11}$$

I

$$L\varphi_B = U_A(\mathbf{r}_1)\,\varphi_B. \tag{12}$$

4. Волновую функцию электрона $\Psi(r, t)$, удовлетворяющую уравнению

$$L\Psi = 0, \tag{13}$$

іредставим в виде

$$\Psi = \sum_s a_{As}(t)\,\varphi_{As}(\mathbf{r}, t) + a_{Bs}(t)\,\varphi_{Bs}(\mathbf{r}, t). \tag{14}$$

Практически в приближенных расчетах используется конечное число лагаемых в (14).

При конечном числе слагаемых выражение (14) не удовлетворяет уравнению Шредингера (13), но может, подобно точной Ψ, удовлетворять уравнению

$$\int \varphi^*_{B,\,As}\,L\Psi d\mathbf{r} = 0. \tag{15}$$

Уравнение (15) при использовании приближенной Ψ в виде выражения 14), содержащего конечное число слагаемых, может быть получено из зариационного принципа, аналогично тому, как это делается для задачи ассеяния электрона атомом [3].

Подставив (14) в (15), получим систему уравнений для $a_{A,Bs}$, к которой ледует добавить начальные условия, соответствующие конкретной задаче.

Величина

$$W = |a_n(\infty)|^2 \tag{16}$$

цает вероятность перехода в состояние n, причем она относится к опредеенному значению параметра удара ρ, так что $W = W(\rho)$.

Полное эффективное сечение получается интегрированием по всем араметрам удара

$$Q = 2\pi\int_0^\infty W(\rho)\,\rho d\rho. \tag{17}$$

Обычно траектория приближенно считается прямолинейной (что вполне цопустимо при тех малых углах рассеяния, которые практически существенны в рассматриваемых задачах). В таком случае $\rho = R_{\min}$.

Выбирая ось Z вдоль направления движения и считая $t = 0$ іри $R = R_{\min}$, имеем

$$R = (\rho^2 + Z^2)^{1/2}, \tag{18}$$

$$Z = vt. \tag{19}$$

Ниже для некоторых конкретных процессов приводятся уравнения, юлучающиеся при использовании конечного числа слагаемых в (14), і рассматривается приближенное решение этих уравнений.

5. Рассмотрим возбуждение атома A при столкновении с атомом B:

$$(A + e)_0 + B \rightarrow (A + e)_n + B.$$

В (14) оставляем φ_{A0} и φ_{An}, остальные отбрасываем. Подставляя в 15) и опуская индекс A получим

$$i\frac{\partial a_0}{\partial t} = \langle 0\,|L|\,0\rangle\,a_0 + \langle 0\,|L|\,n\rangle\,a_n \tag{20}$$

и

$$i\,\frac{\partial a_n}{\partial t} = \langle n\,|L|\,n\rangle\, a_n + \langle n\,|\,L\,|\,0\rangle\, a_0; \qquad (21$$

с начальными условиями $a_n(-\infty) = 0$, $a_0(-\infty) = 1$.

В работе [4] рассмотрено приближенное решение системы (20) — (21) получающееся при условии, что a_n мало́ по сравнению с a_0, а недиагональные матричные элементы малы по сравнению с диагональными.

Уравнение (20) при этом переходит в

$$i\,\frac{\partial a_0}{\partial t} = \langle 0\,|L|\,0\rangle\, a_0, \qquad (22$$

решение которого при начальном условии $a_0(-\infty) = 1$ есть

$$a_0(t) = \exp\left[-i\int\limits_{-\infty}^{t}\langle 0\,|L|\,0\rangle\, dt'\right]. \qquad (23$$

Подставив (23) в (21), находим

$$i a_n(t) = \exp\left[-i\int\limits_{-\infty}^{t}\langle n|L|\,n\rangle\, dt'\right]\times$$
$$\times\left\{\int\limits_{-\infty}^{t} dt'\,\langle n|L|\,0\rangle\,\exp\left[-i\int\limits_{-\infty}^{t'}(\langle 0\,|\,L\,|\,0\rangle - \langle n\,|\,L\,|\,n\rangle)\,dt''\right]\right\}. \qquad (24$$

Интересующая нас величина $|a_n(\infty)|$ равна, согласно (24):

$$|a_n(\infty)| = \left|\int\limits_{-\infty}^{\infty}\langle n\,|L\,|\,0\rangle\,\exp\left[i\int\limits_{-\infty}^{t'}(\langle n\,|L\,|\,n\rangle - \langle 0\,|\,L\,|\,0\rangle)\,dt''\right]dt'\right|. \qquad (25$$

Приведем выражения матричных элементов при быстрых столкновениях, получающиеся при помощи формул (7), (8), (11) и (12):

$$\langle 0\,|\,L\,|\,0\rangle = U_{00}; \qquad \langle n\,|\,L\,|\,n\rangle = U_{nn};$$
$$\langle n\,|L\,|\,0\rangle = U_{n0}\exp\,[i\,(\varepsilon_n - \varepsilon_0)\,t], \qquad (26$$

где

$$U_{\alpha\beta} = \int \psi^{*}_{A\alpha}(\mathbf{r}_1)\, U_B(\mathbf{r}_2)\, \psi_{A\beta}(\mathbf{r}_1)\, d\mathbf{r}_1.$$

6. Рассмотрим теперь перезарядку

$$(A + e)_0 + B \rightarrow A + (B + e)_n.$$

В выражении (14) оставляем функции φ_{A0} и φ_{Bn}. Уравнения для a_{A0} и a_{Bn} имеют тогда вид

$$\{1 - |\langle Bn\,|\,A0\rangle|^2\}\; i\,\frac{\partial a_{Bn}}{\partial t} = \{\langle Bn|L|\,A0\rangle - \langle Bn\,|\,A0\rangle\,\langle A0\,|L|\,A0\rangle\} a_{A0} +$$
$$+ \{\langle Bn\,|\,L\,|\,Bn\rangle - \langle Bn\,|\,A0\rangle\,\langle A0\,|\,L\,|\,Bn\rangle\}\, a_{Bn}; \qquad (27$$

$$\{1 - |\langle Bn|\,A0\rangle|^2\}\; i\,\frac{\partial a_{A0}}{\partial t} = \{\langle A0|L|\,A0\rangle - \langle A0|\,Bn\rangle\,\langle Bn\,|L|\,A0\rangle\}\, a_{A0} +$$
$$+ \{\langle A0\,|\,L\,|\,Bn\rangle - \langle A0\,|\,Bn\rangle\,\langle Bn\,|\,L\,|\,Bn\rangle\}\, a_{Bn} \qquad (28$$

с начальными условиями

$$a_{Bn}(-\infty) = 0; \qquad a_{A0}(-\infty) = 1.$$

Отметим, что система (27) — (28) инвариантна относительно преобразования

$$L \to L + F(t);$$

$$a \to a \exp\left[i \int_{-\infty}^{t} F(t)\, dt\right]. \tag{29}$$

Перезарядка при медленных столкновениях рассматривается в работе [1], а при быстрых столкновениях — в работе [2]. В обеих работах получаются приближенные решения системы (27) — (28). По существу используемые приближения сводятся к тому, что a_{Bn} считается малым по сравнению с a_{A0}, а недиагональные матричные элементы считаются малыми по сравнению с диагональными. Малым считается также интеграл перекрытия $\langle Bn \mid A0\rangle$.

Тогда в уравнении (27) следует отбросить члены, содержащие $|\langle Bn \mid A0\rangle|^2$ и $a_{Bn} \langle Bn \mid A0\rangle \langle A0 \mid L \mid Bn\rangle$, поскольку они имеют более высокий порядок малости, чем остальные, а в уравнении (28) на том же основании следует отбросить члены, содержащие $|\langle Bn \mid A0\rangle|^2$, $\{\langle A0 \mid L \mid Bn\rangle - \langle A0 \mid Bn\rangle \langle Bn \mid L \mid Bn\rangle\} a_{Bn}$ и $\langle A0 \mid Bn\rangle \langle Bn \mid L \mid A0\rangle a_{A0}$, после этого получим упрощенную систему:

$$i \frac{\partial a_{A0}}{\partial t} = \langle A0 \mid L \mid A0\rangle a_{A0}; \tag{30}$$

$$i \frac{\partial a_{Bn}}{\partial t} = \{\langle Bn \mid L \mid A0\rangle - \langle Bn \mid A0\rangle \langle A0 \mid L \mid A0\rangle\} a_{A0} + \langle Bn \mid L \mid Bn\rangle a_{Bn}. \tag{31}$$

Из (30) имеем

$$a_{A0} = \exp\left[- i \int_{-\infty}^{t} \langle A0 \mid L \mid A0\rangle\, dt'\right]. \tag{32}$$

Подставляя (30) в (31), интегрируя и полагая $t = \infty$, находим

$$|a_{Bn}(\infty)| = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[i \int_{-\infty}^{t} dt' \left(\langle Bn \mid L \mid Bn\rangle - \langle A0 \mid L \mid A0\rangle\right)\right] [\langle Bn \mid L \mid A0\rangle - \right.$$

$$\left. - \langle Bn \mid A0\rangle \langle A0 \mid L \mid A0\rangle]\, dt \right|. \tag{33}$$

Приведем выражения матричных элементов, фигурирующих в (33). Для медленных столкновений, используя (2), (5), (6), (9) и (10), имеем

$$\langle A0 \mid L \mid A0\rangle = \varepsilon_0 (R) - \varepsilon_0 (\infty); \tag{34}$$

$$\langle Bn \mid L \mid Bn\rangle = \varepsilon_n (R) - \varepsilon_n (\infty); \tag{35}$$

$$\langle Bn \mid L \mid A0\rangle - \langle Bn \mid A0\rangle \langle A0 \mid L \mid A0\rangle =$$

$$\doteq - i\mathbf{v} \int \chi^*_{Bn} (\mathbf{r}_2, \mathbf{R})\, [\nabla_R \chi_{A0} (\mathbf{r}_1, \mathbf{R})]_{\mathbf{r}_1} \exp(- iv\mathbf{r}_1)\, d\mathbf{r}_1 \times$$

$$\times \exp[i (\varepsilon_0 (\infty) - \varepsilon_n (\infty) + v^2/2)\, t]. \tag{36}$$

Для быстрых столкновений, используя (7), (8), (11) и (12), получим

$$\langle A0 \mid L \mid A0\rangle = \int \psi^*_{A0} (\mathbf{r}_1)\, U_B (\mathbf{r}_2)\, \psi_{A0} (\mathbf{r}_1)\, d\mathbf{r}_1; \tag{37}$$

$$\langle Bn \mid L \mid Bn\rangle = \int \psi^*_{Bn} (\mathbf{r}_2)\, U_A (\mathbf{r}_1)\, \psi_{Bn} (\mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_2; \tag{38}$$

$$\langle Bn \mid L \mid A0\rangle - \langle Bn \mid A0\rangle \langle A0 \mid L \mid A0\rangle =$$

$$= \left\{\int \psi^*_{Bn} (\mathbf{r}_2)\, U_B (\mathbf{r}_2)\, \psi_{A0} (\mathbf{r}_1) \exp(- i\mathbf{v}\mathbf{r}_1)\, d\mathbf{r}_1 - \right.$$

$$\left. - \left[\int \psi^*_{A0} (\mathbf{r}_1)\, U_B (\mathbf{r}_2)\, \psi_{A0} (\mathbf{r}_1)\, dr_1\right] \left[\int \psi^*_{Bn} (\mathbf{r}_2)\, \psi_{A0} (\mathbf{r}_1) \exp(- i\mathbf{v}\mathbf{r}_1)\, dr_1\right]\right\} \times$$

$$\times \exp[i (\varepsilon_0 (\infty) - \varepsilon_n (\infty) + v^2/2)\, t]. \tag{39}$$

7. Особого рассмотрения требует резонансная перезарядка (когда A и B идентичны, и переход происходит без изменения энергии).

В этом случае следует пользоваться двухцентровыми функциями, симметричными или антисимметричными относительно перестановки ядер, которые мы обозначим через χ_+ и χ_-, а соответствующие энергии через ε_+ и ε_-. Из χ_+ и χ_- можно составить функции χ_A и χ_B при помощи соотношений

$$\chi_A = 2^{-1/2}(\chi_+ + \chi_-), \tag{40}$$

$$\chi_B = 2^{-1/2}(\chi_+ - \chi_-). \tag{41}$$

Аналогично (5) и (6) введем функции

$$\varphi_A = \chi_A \exp\,[-\,i\,[\varepsilon(\infty) + v_A^2/2]\,t + i\mathbf{v}_A\mathbf{r}] \tag{42}$$

и

$$\varphi_B = \chi_B \exp\,[-\,i\,(\varepsilon(\infty) + v_B^2/2]\,t + v\mathbf{v}_B\mathbf{r}] \tag{43}$$

в данном случае $\mathbf{v}_B = -\,\mathbf{v}_A = \mathbf{v}\,/\,2$); $\varepsilon(\infty)$ — общий предел, к которому стремятся $\varepsilon_+(R)$ и $\varepsilon_-(R)$ при $R \to \infty$.

Представив Ψ в виде

$$\Psi = a_A\varphi_A + a_B\varphi_B, \tag{44}$$

можно получить для a_A и a_B систему вида (27) — (28). Однако удобнее перейти к функциям

$$\varphi_+ = 2^{-1/2}(\varphi_A + \varphi_B), \tag{45}$$

$$\varphi_- = 2^{-1/2}(\varphi_A - \varphi_B) \tag{46}$$

и представить Ψ в виде

$$\Psi = a_+\varphi_+ + a_-\varphi_-, \tag{47}$$

где

$$a_+ = 2^{-1/2}(a_A + a_B), \tag{48}$$

$$a_- = 2^{-1/2}(a_A - a_B). \tag{49}$$

Это представление удобно тем, что в силу свойств симметрии имеет место соотношение

$$\langle + \,|\, L \,|\, - \rangle = \langle - \,|\, L \,|\, + \rangle = 0 \qquad (50$$

(знаки + или — означают, что в матричные элементы входят функции φ_+ или φ_-), вследствие чего система уравнений для a_+ и a_- разделяется на два независимых уравнения

$$\langle + \; 1 \; + \rangle \; i\frac{\partial a_+}{\partial t} = \langle + \,|\, L \,|\, + \rangle\, a_+ \tag{51}$$

и

$$\langle - \; 1 \; - \rangle \; i\frac{\partial a_-}{\partial t} = \langle - \,|\, L \,|\, - \rangle\, a_-, \tag{52}$$

которые сразу интегрируются.

Начальные условия для a_+ и a_-, как вытекает из (48) и (49), суть

$$a_+(\infty) = a_-(-\infty) = 2^{-1/2}. \tag{53}$$

Решение (51) и (52) с учетом (53) имеет вид

$$a_+(t) = 2^{-1/2}\left[\exp\left(-\,i\int\limits_{-\infty}^{t} \frac{\langle + \,|\, L \,|\, + \rangle}{\langle + \; 1 \; + \rangle}\,dt'\right) + 1\right];$$

$$a_-(t) = 2^{-1/2}\left[\exp\left(-\,i\int\limits_{-\infty}^{t} \frac{\langle - \,|\, L \,|\, - \rangle}{\langle - \; 1 \; - \rangle}\,dt'\right) - 1\right]. \tag{54}$$

Вероятность перезарядки, как видно из (48) и (49), равна

$$W = \frac{1}{2} | a_+ (\infty) - a_- (\infty) |^2. \tag{55}$$

Подставив сюда (54), получим

$$W = \sin^2 \left[{}^1\!/_2 \int\limits_{-\infty}^{\infty} \lambda (t)\, dt \right], \tag{56}$$

где

$$\lambda = \frac{\langle + | L | + \rangle}{\langle + | + \rangle} - \frac{\langle - | L | - \rangle}{\langle - | - \rangle}. \tag{57}$$

Пользуясь формулами (42), (43), (45) и (46), можно выразить матричные элементы, входящие в (57), через интегралы, содержащие χ_+ и χ_-. Элементарные, но довольно длинные выкладки приводят результату:

$$\lambda = [\varepsilon_+ (R) - \varepsilon_- (R)] \left[1 - \frac{\mu_+}{1 - \sigma} - \frac{\mu_-}{1 + \sigma} \right] + \frac{2\delta v}{1 - \sigma^2}, \tag{58}$$

где

$$\mu_\pm = \int | \chi_\pm |^2 \sin^2 \left({}^1\!/_2\, \mathbf{vr} \right) d\mathbf{r}, \tag{59}$$

$$\sigma = {}^1\!/_2 \int \left(| \chi_+ |^2 - | \chi_- |^2 \right) \cos \mathbf{vr}\, d\mathbf{r} \tag{60}$$

$$\delta = {}^1\!/_4 \int \{ (\chi_+ + \chi_-)^* \, [\nabla_R (\chi_+ - \chi_-)]_{\mathbf{r}_1} - (\chi_+ - \chi_-)^* \, [\nabla_R (\chi_+ + \chi_-)]_{\mathbf{r}_2} \} \sin (\mathbf{vr})\, d\mathbf{r}. \tag{61}$$

При малых скоростях $\mu_\pm \sim v^2$, а $\delta \sim v$.

Пренебрегая в (58) членами порядка v^2, имеем

$$\lambda \approx \varepsilon_+ (R) - \varepsilon_- (R). \tag{62}$$

При больших скоростях σ и δ малы из-за присутствия сильно осциллирующих множителей под интегралами, а $\mu_\pm \approx \frac{1}{2}$.

При этом, как видно из (58):

$$\lambda \ll | \varepsilon_+ (R) - \varepsilon_- (R) |.$$

Цитированная литература

1. Bates D. R., Mc Carroll, Proc. Roy. Soc. A, 245, 175 (1958).
2. Bates D. R., Proc. Roy. Soc. A, 247, 294 (1958).
3. Демков Ю. Н., Вариационные принципы в теории столкновений. — Физматгиз, М., 1958.
5. Bates D.R., Proc. Phys. Soc., 73, 227 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Р. М. КУШНИР и И. М. БУЧМА

ДАЛЬНЕЙШЕЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗОНАНСНОЙ ПЕРЕЗАРЯДКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ЦЕЗИЯ

Данная работа представляет собой продолжение проводившегося ранее исследования резонансной перезарядки ионов цезия [1] в сторону бо́льших энергий и охватывает интервал энергий ионов от 100 до 2000 eV. Измерения производились методом извлечения медленных ионов, образовавшихся в результате перезарядки, на дополнительный электрод, изготовленный в виде цилиндра.

Прибор, в котором производились измерения (рис. 1), был изготовлен из специального стекла, стойкого по отношению к парам щелочных металлов. Источником ионов служила низковольтная дуга в парах цезия между накаленным вольфрамовым катодом K и анодом A. Напряжение на дуге составляло $4 \div 4{,}5$ V; разрядный ток — 30 mA. Пучок ионов вытягивался из проникающей плазмы через отверстие D_1 диафрагмы, находящейся при нулевом потенциале. Ионы, ускоренные между диафрагмами $Д_1$ и $Д_2$ до определенной скорости, попадали в камеру перезарядки $П$. Медленные ионы, образовавшиеся в результате перезарядки в камере $П$, извлекались на измерительный цилиндр $Ц_1$. Ионы пучка, не претерпевшие перезарядки, попадали в фарадеев цилиндр $Ф$. Последний был отделен от камеры перезарядки сеткой C. Внутри цилиндра $Ф$ между пластинками P_1 и P_2 создавалось небольшое (±10/V) поперечное электрическое поле, препят-

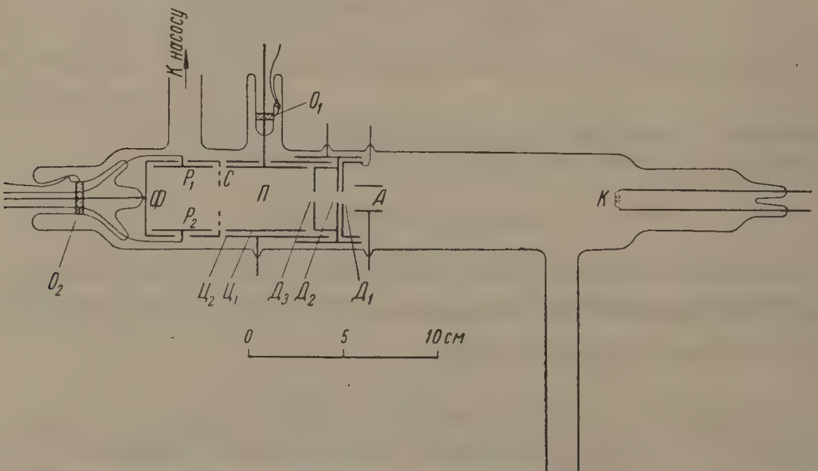


Рис. 1. Схема установки: K — катод; A — анод; $Д_1$, $Д_2$, $Д_3$ —круглые отверстия $d = 3$ мм; $П$ — камера перезарядки; $Ц_1$— измерительный цилиндр; $Ц_2$—экранирующий цилиндр; $Ф$ — фарадеев цилиндр; P_1, P_2— электроды в фарадеевом цилиндре; C—сетка; O_1, O_2— защитные кольца; B — отросток с цезием

ствовавшее выходу из фарадеева цилиндра электронов вторичной эмиссии и медленных ионов. Ток ионов измерялся гальванометром М-21.

При помощи защитных колец O_1 и O_2 измерительные электроды экранировались от токов проводимости по стеклу. Обезгаживание вакуумной системы, задание соответствующего давления паров цезия в измерительном устройстве и измерение температуры отростка с жидкой фазой металла производилось по описанной ранее методике [1, 2]. Давление паров цезия определялось из уравнения [3]:

$$\lg p = 9{,}86 - \frac{3774}{T},$$

где p — давление насыщенных паров цезия в микронах рт. ст.; T — температура жидкой фазы металла.

Определение эффективного поперечного сечения перезарядки производили, исходя из экспоненциальной формулы для ослабления пучка. Эта формула дает линейную зависимость между lg I_0/I и p_0. В нашем случае

$$I_0 = I_Ф + I_{Ц_1} + I_e$$

и

$$I = I_Ф + I_e,$$

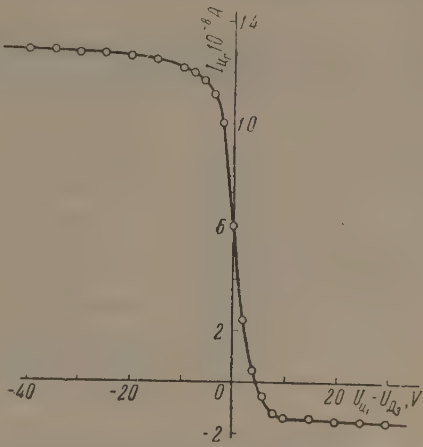


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика тока на измерительный цилиндр: E — 900 eV; $p_0 = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

где $I_Ф$ — ток ионов пучка, прошедших камеру перезарядки и не перезарядившихся; $I_{Ц_1}$ — ток медленных ионов, образовавшихся в камере перезарядки; I_e — поправка на ток вторичной эмиссии электронов; p_0 — давление насыщенных паров цезия, приведенное к 0°.

Для определения $I_{Ц_1}$ на измерительный цилиндр $Ц_1$ подавался небольшой отрицательный потенциал по отношению к потенциалу диафрагмы $Д_3$ и снималась зависимость ионного тока $I_{Ц_1}$ от потенциала цилиндра $U_{Ц_1}$. Потенциал цилиндра $Ф$ поддерживался равным потенциалу диафрагмы $Д_3$. На рис. 2 эта зависимость представлена графически для ионов с энергией 900 eV. За $I_{Ц_1}$ принимался ток насыщения при $U_{Ц_1} < U_{Д_3}$.

При положительном потенциале измерительного цилиндра $U_{Ц_1}$ по отношению к потенциалу диафрагмы $U_{Д_3}$ на него шел небольшой электронный ток, обусловленный, по-видимому, вторичной эмиссией из диафрагмы $Д_3$. Ток насыщения на измерительный цилиндр при $U_{Ц_1} > U_{Д_3}$ принимался за I_e. При энергиях ионов 100 и 200 eV этим током можно было пренебречь.

Ток ионов пучка на фарадеев цилиндр $I_Ф$ измерялся одновременно с током насыщения $I_{Ц_1}$.

По данным измерений строились графики зависимости $\lg \frac{I_0}{I}$ от p_0. Во всех случаях эти графики оказались прямыми. Из наклона таких прямых, которые в нашем случае имели вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \frac{5Q}{2{,}3} p_0,$$

определялась величина эффективного поперечного сечения резонансной перезарядки Q для ионов данной энергии.

Для изучения зависимости сечения перезарядки от скорости ионов были избраны следующие значения энергии ионов: 100, 200, 400,700, 900, 1200, 1600 и 2000 eV. Для этих значений энергии производилось большое число измерений при разных давлениях насыщенных паров цезия в интервале температур от 90 до 115°. Приводим полученные таким образом значения эффективных поперечных сечений перезарядки (средние из многих измерений).

E, eV	100	200	400	700	900	1200	1600	2000
$Q, \dfrac{\text{см}^2}{\text{см}^3\ \text{мм рт. ст.}}$	1100	910	835	790	775	725	695	690

Как и в работе [1], точность наших измерений ограничивается точностью определения давления насыщенных паров цезия p. Ошибки, вносимые в определение Q неточностью измерений $I_{Ф}$, $I_{Ц_1}$ и I_e, в сумме не превышают 10%.

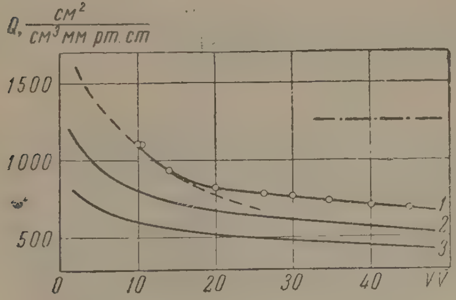


Рис. 3. Зависимость сечения перезарядки от скорости ионов в парах цезия: *1* — наши данные; пунктир данные [1]; *2* и *3* — теоретические кривые [4] и [5], соответственно; штрих-пунктирная прямая — по предельной формуле [6]

На рис. 3 представлена зависимость эффективного сечения перезарядки Q от скорости ионов (кривая *1*). Как видно из рисунка, кривая *1* в области малых энергий ионов плавно переходит в пунктирную кривую, полученную ранее одним из нас [1] для резонансной перезарядки ионов цезия меньших энергий.

Для сравнения результатов измерений с данными теории на рис. 3 приведены теоретические кривые зависимости сечения от скорости для резонансной перезарядки ионов цезия, построенные согласно расчетам Фирсова [4] (кривая *2*) и Демкова [5] (кривая *3*). Пунктирная прямая дает значение Q, вычисленное для цезия по приближенной предельной формуле Сена [6]. Из рис. 3 видно, что величины сечений перезарядки, полученные в данной работе, оказались несколько больше вычисленных по формулам Фирсова [4] и Демкова [5] и меньше, чем это требует предельная формула Сена [6]. Экспериментальная кривая характеризуется более крутым подъемом в сторону малых скоростей, чем теоретические кривые. Ход экспериментальной кривой лучше передает теоретическая кривая Фирсова, а расхождения между ними находятся в пределах ошибок эксперимента и теории.

Авторы выражают глубокую благодарность Л. А. Сена за ценные советы при выполнении работы.

Львовский государственный
университет им. Ив. Франко

Цитированная литература

1. Кушнир Р. М., Укр. фiз. ж., 3, 788 (1958).
2. Кушнир Р. М., Укр. фiз. ж., 3, 343 (1958).
3. Дешман С., Научные основы вакуумной техники.— ИЛ, М., 1950.
4. Фирсов О. Б., Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 1001 (1951).
5. Демков Ю. Н., Уч. зап. ЛГУ, № 146, вып. 8, 74 (1957).
6. Сена Л. А., Столкновения электронов и ионов с атомами газа. — ОГИЗ, М—Л., 1948.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. В. КОНЮКОВ

О КОСВЕННОЙ ОЦЕНКЕ СЕЧЕНИЯ НАЛИПАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

1. В стационарном положительном столбе тлеющего разряда энергия, олучаемая электронами от продольного электрического поля, идет на омпенсацию потерь, возникающих на стенках и при элементарных процессах взаимодействия электронов с остальными компонентами плазмы. равнение баланса энергии электронов содержит все виды потерь, но сли удается выделить часть энергии γ_i, идущую на потери при столкновениях с сечением Q_i и долей энергии электрона $\varkappa_i$, теряемой при каждом толкновении, то оно сводится к системе уравнений вида

$$\gamma_i e U_e E_z = \int_0^\infty \varkappa_i \frac{m_e v_e^2}{2} Q_i(v) \, v_e f(T_e, v_e) \, dv_e, \tag{1}$$

де U_e — скорость дрейфа электронов; E_z — продольное электрическое оле; $f(T_e, v_e)$ — функция распределения электронов по скорости при лектронной температуре T_e. При известной функции распределения и олученной из эксперимента зависимости U_e и E_z от T_e (1) представляет обою интегральное уравнение Фредгольма первого рода, определяющее ечение i-го процесса как функцию скорости электрона.

2. Одним из процессов, сечение которых можно изучать с использованием уравнения (1), является налипание электронов. Введя безразмерные переменные $\varepsilon = \dfrac{m_e v_e^2}{2kT_0}$ и $\tau = \dfrac{T_e}{T_0}$ и обозначив

$$\varphi(\tau) = \frac{\gamma_i e U_e E_z (2\pi m_e)^{1/2}}{4\tau^{1/2} (kT_0)^{3/2}},$$

а также учитывая, что $\varkappa_i = 1$, мы получаем из (1):

$$\varphi(\tau) = \int_0^\infty Q(\varepsilon) \, \frac{\varepsilon^2}{\tau^2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right) d\varepsilon. \tag{2}$$

Специальный вид ядра интегрального уравнения (2) позволяет отыскивать решение в виде ряда по полиномам Лагерра; но, учитывая, что в реальных условиях $\varphi(\tau)$ представляет собой интерполяционный полином для экспериментальных точек, оказывается более простым получать решение в виде полинома.

Если интерполирующий полином $\varphi(\tau)$ начинается членом, не содержащим τ, то решение интегрального уравнения (2) $Q(\varepsilon)$ следует искать в виде

$$Q(\varepsilon) = q_{-1}\varepsilon^{-1} + q_0 + q_1\varepsilon + \ldots + q_{n-1}\varepsilon^{n-1}. \tag{3}$$

Подставляя (3) в (2) и производя элементарные операции, получаем

$$q_{m-1} = \frac{a_m}{\Gamma(m+r)} \tag{4а}$$

$$Q(\varepsilon) = \frac{a_0}{\Gamma(2)}\varepsilon^{-1} + \frac{a_1}{\Gamma(3)} + \ldots + \frac{a_n}{\Gamma(n+2)}\varepsilon^{n-1}, \tag{4б}$$

где $a_0, a_1, \ldots, a_n$ — коэффициенты полинома, интерполирующего экспериментально найденную зависимость φ от τ, а $\Gamma(n)$ — γ-функция целочисленного аргумента. Формула (4б) дает интересующую нас оценку сечения налипания электронов по косвенным измерениям в положительном столбе.

3. Рассмотрим два положительных столба, один из которых содержит третью заряженную компоненту — отрицательные ионы. При малых концентрациях их и одинаковых электронных температурах радиальное движение электронов и положительных ионов, а вместе с ним и потери на стенке практически не меняются [1]. Однако в балансе энергии электронов возникают изменения из-за появления потерь при взаимодействии электронов с электроотрицательной примесью. Это приводит к тому, что продольный градиент, необходимый для поддержания столба с отрицательными ионами, принимает иное значение. Такие положительные столбы мы назовем эквивалентными по Шоттки.

Записывая уравнения баланса энергии для электрона в эквивалентных столбах и вычитая одно уравнение из другого, получаем:

$$(eU_eE_z)' - (eU_eE_z) = \int\limits_0^\infty \left\{\frac{2m_e}{M} Q_{\text{упр}} + Q_{\text{нал}} + \sum_{(k)} \frac{2eV_k}{m_e v_e^2}\right\} \times$$
$$\times \frac{m_e v_e^2}{2} v_e 4\pi \left(\frac{m_e}{2\pi kT_e}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_e v_e^2}{2kT_e}\right) v_e^2 dv_e, \qquad (5а)$$

где $Q_{\text{упр}}$, $Q_{\text{нал}}$ и Q_k — сечения упругого взаимодействия, налипания и неупругих процессов для электроотрицательной примеси; V_k — потенциал возбуждения k-го уровня; штрих относится к эквивалентному столбу с примесью. Если в качестве электроотрицательного газа выбрать галоген, а основным процессом, приводящим к образованию отрицательных ионов, считать диссоциативное налипание [2], то вклад $Q_{\text{нал}}$ в достаточно широком интервале электронных температур будет превышать $(2m_e / M)\, Q_{\text{упр}}$ и $(2eV_k / m_e v_e^2)\, Q_k$. При этих условиях избыточная энергия, выделяющаяся на электронах, идет в основном на компенсацию потерь при налипании. Уравнение (5а) приводится к виду

$$(eU_eE_z)' - (eU_eE_z) = \int\limits_0^\infty Q_{\text{нал}} \frac{m_e v_e^2}{2} v_e 4\pi \left(\frac{m_e}{2\pi kT_e}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_e v_e^2}{2kT_e}\right) v_e^2 dv_e, \qquad (5б)$$

который совпадает с (2), если воспользоваться безразмерными переменными и принять

$$\varphi(\tau) = \frac{(2\pi m_e)^{1/2}\,[(eU_eE_z)' - (eU_eE_z)]}{4\tau^{1/2}\,(kT_0)^{3/2}}.$$

Измерения скорости дрейфа электронов и продольного поля в эквивалентных столбах при различных электронных температурах позволяют найти φ для определенных значений τ. По этим точкам строится интерполирующий полином, коэффициенты которого a_k используются для вычисления q_k.

4. В заключение следует сделать ряд замечаний, относящихся к описанному методу оценки сечений налипания и возможным распространениям его на другие процессы.

Для нахождения $\varphi(\tau)$ необходимо знать зависимость от электронной температуры. В столбе без отрицательных ионов она устанавливается зондовыми методами. Измерение температуры зондами при отрицательных ионах затруднительно, но привязку продольного электрического поля к температуре можно осуществить по измерениям интенсивности спектральных линий основного газа в эквивалентных столбах. Необходимые изменения электронной температуры можно производить либо изменением парциального давления основного газа, либо изменением тока, так как уравнение (5б) не зависит от концентраций нейтральных атомов основного газа и электронов. Решение (4б) является приближенным в том смысле, что оно обеспечивает совпадение рассчитанных значений E_z с полученными в экспериментах по определению $\varphi(\tau)$ (расчеты эти проводятся обычными методами [3]).

Методы, аналогичные рассмотренному, могут быть развиты для определения сечений ионизации и возбуждения уровня по измерениям частоты ионизации и интенсивности спектральных линий *.

Считаю своим приятным долгом поблагодарить Н. И. Бакиевича за полезные советы.

Тульский пед. институт

Цитированная литература

1. Конюков М. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 971 (1959).
2. Biondi M. A., Phys. Rev., **109**, 2005 (1958).
3. Mirdel, Wiss. Veröff. Simens-Werke, **17** (3), 71 (1938).
4. Biondi M. A., Fox R. E., Phys. Rev., **109**, 2012 (1958).

---

* Они будут похожи на способ получения зависимости сечений налипания от энергии по измерению среднего сечения [4].

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. И. ОСИПОВ и Е. В. СТУПОЧЕНКО

О ПЕРЕДАЧЕ ЭНЕРГИИ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Среди элементарных кинетических процессов важное место занимают процессы возбуждения внутримолекулярных степеней свободы. В частности, такие явления, как дисперсия ультразвука в двухатомных газах, аккомодация газа на твердой поверхности, термическая диссоциация двухатомных молекул, невозможно понять, не принимая во внимание процессы перехода поступательной энергии в колебательную. Помимо этих процессов, важную роль могут играть также процессы передачи колебаний. Они представляют, например, интерес для теории явлений переноса [1].

С количественной стороны процессы передачи энергии характеризуются соответствующими эффективными сечениями или вероятностями перехода. В настоящей работе рассмотрен полуклассический метод расчета вероятностей и определены вероятности перехода поступательной энергии в колебательную при столкновениях молекул в условиях сильной неадиабатичности, а также вероятности передачи колебаний при молекулярных столкновениях. Рассмотрение проведено для лобовых столкновений двухатомных молекул, при которых ядра сталкивающихся молекул лежат на одной прямой.

Вероятности перехода определяются асимптотическим видом решения стационарного уравнения Шредингера, описывающего процесс столкновения.

При произвольном потенциале межмолекулярного взаимодействия $V(r,x)$, где r — координата относительного движения, а x — совокупность внутримолекулярных координат, решение уравнения Шредингера представляет большие трудности, даже если пользоваться теорией возмущений (методом искаженных волн). Для избежания этих трудностей Ценер [2] предложил упростить задачу и считать координату относительного движения сталкивающихся молекул параметром, зависящим от времени по законам классической механики. Практически для определения вероятностей переходов Ценер предложил пользоваться следующей системой уравнений:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,\, t)}{\partial t} = [H_{\text{мол}}(x) + V(r(t),\, x)]\,\psi(x,\, t), \tag{1}$$

$$M \frac{d^2 r}{dt^2} = - \frac{dV_{nn}(r)}{dr}, \tag{2}$$

где $V_{nn} = S\psi^*{}_n(x)V(r,x)\psi_n(x)dx$, а $\psi_n(x)$ — собственные функции невозмущенного гамильтониана молекулы.

Решение этой системы уравнений при некоторых условиях проще решения стационарного уравнения Шредингера. Однако вопрос о границах применимости такой апроксимации не был выяснен. Обычно ограничивались констатацией того факта, что при достаточно больших скоростях относительного движения (условие квазиклассичности относительного движения) и при условии $\Delta E \ll E$ (ΔE — переданная энергия; E — первоначальный запас кинетической энергии) результаты, полученные по методу искаженных волн и по методу Ценера, совпадают [3, 4]. Оказывается, однако, что приведенных условий недостаточно для описания относительного движения в данной задаче классическим путем. Проделанный нами вывод системы уравнений (1) — (2) из стационарного уравнения Шредингера показывает, что наряду с вышеперечисленными условиями должно выполняться еще одно:

$$\left|1-\frac{V_{mm}}{V_{nn}}\right| \ll 1. \tag{3}$$

Это условие заведомо выполняется, если амплитуда колебаний атомов в молекуле будет много меньше радиуса действия межмолекулярных сил. Действительно, в этом случае

$$V(r, x) = V(r) + x\frac{\partial V}{\partial x}\Big|_{x=0} + \ldots \tag{4}$$

и V_{nn} будет отличаться от V_{mm} на величину следующего порядка малости. Практически условие (3) выполняется на первых колебательных уровнях и имеет простой физический смысл; координату относительного движения в полном гамильтониане можно рассматривать как переменный параметр лишь в том случае, если колебания молекул не сказываются на их относительном движении.

Применим вышеизложенный метод для определения вероятностей перехода поступательной энергии в колебательную при столкновении атомов с молекулами в условиях сильной неадиабатичности.

В представлении, определяемом собственными функциями невозмущенного гамильтониана, уравнение (1) запишется следующим образом:

$$i\hbar\frac{da_k^\lambda}{dt} = \sum a_m(t)\, V_{km}(r(t)) \exp i\omega_{km} t,$$

$$a_m(-\infty) = \delta_{mn}.$$

При столкновениях в условиях сильной неадиабатичности

$$\omega_{km}\tau \ll 1 \tag{6}$$

(τ — продолжительность столкновения) экспоненту в уравнении (5) можно заменить единицей. Решение такой системы уравнений сводится к нахождению собственных функций и собственных значений матрицы V_{km}.

Принимая во внимание (4) и считая, как это обычно делается, что потенциал межмолекулярного взаимодействия определяется взаимодействием только ближайших атомов, т. е.

$$V(r, x) = V(r - \lambda x),$$

где λ зависит от отношения масс атомов в молекуле, можно показать, что вероятности переходов в данной задаче будут иметь следующий вид:

$$P_{nm} = |a_m(\infty)|^2 = \left|\int\limits_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) \exp -i2\lambda k_n\, x\psi_n(x)\, dx\right|^2, \tag{7}$$

где $k_n = \frac{Mv_n}{\hbar}$ — волновое число налетающего атома *.

---

* Аналогичную задачу для случая осцилляторов решал Никитин [5]; однако полученные им выражения для вероятностей переходов справедливы лишь при достаточно больших n.

Проанализируем эту формулу на примере одного частного случая. Пусть $n = 0$, а ψ_m — собственные функции осциллятора. В этом случае

$$P_{0m} = e^{-q^2} \frac{q^{2m}}{m!}, \tag{8}$$

где $q = 2k_0\lambda x_0$; $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}$ — средняя амплитуда колебаний осциллятора на первом возбужденном уровне.

Из формулы (8) видно, что при малых q $(q \ll 1)$ наиболее вероятен переход $0 \to 1$, причем $P_{01} = q^2 = 4\lambda^2 k_0^2 x_0^2$.

При больших $q (q \gg 1)$ максимальная вероятность соответствует переходу на уровень $m \sim q^2$. И в том, и в другом случае передаваемая энергия равна $q^2\hbar\omega = 4\lambda^2 \frac{M}{\mu} E_{\text{кин}}$, что совпадает с соответствующим классическим выражением для передаваемой энергии.

Подчеркнем следующее обстоятельство. Формула (7) при применении данного метода ограничена условием (4). Можно, однако, показать, что эта формула будет справедлива при любом потенциале взаимодействия, если выполнено условие (6) [6], которое в случае осциллятора принимает вид

$$\omega\tau \ll 1.$$

Изложенный метод можно применить также для определения вероятностей передачи колебаний при столкновениях молекул вне зависимости от степени адиабатичности процесса столкновения.

Исходим, как и раньше, из уравнений (1) и (2). В представлении, определяемом собственными функциями невозмущенного гамильтониана $H_{\text{мол}}(x) = H_1(x_1) + H_2(x_2)$, уравнение (2) принимает вид

$$i\hbar \frac{da_{kl}}{dt} = \sum_{pq} a_{pq}(t) V_{(kl)(pq)}(r(t)) \exp i\omega_{(kl)(pq)} t, \tag{9}$$

$$a_{kl}(-\infty) = \delta_{km}\delta_{ln}.$$

Поскольку вероятность передачи колебаний много больше вероятности перехода поступательной энергии в колебательную [7], решение уравнения (9) целесообразно искать по теории возмущений, считая, что в первом приближении отличны от нуля такие a_{pq}, для которых выполняется условие

$$\omega_{(kl)(pq)}\tau \equiv \frac{(E_k + E_l - E_p - E_q)\tau}{\hbar} \ll 1. \tag{10}$$

Аналогично предыдущему получаем следующее выражение для вероятности передачи колебательной энергии:

$$P_{nl}^{mk} = |a_{kl}(\infty)|^2 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{kl}^*(x_1, x_2) \exp - \frac{i}{\hbar} x_1 x_2 \beta(\infty)\, \psi_{mn}(x_1 x_2)\, dx_1 dx_2 \right|^2,$$

где

$$\beta(\infty) = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2V}{dr^2} dt, \tag{11}$$

а λ_1 и λ_2 — аналогичны λ в предыдущей задаче.

Чтобы проанализировать эту формулу, разберем один частный случай. Пусть начальное состояние сталкивающихся молекул таково, что $|k-m| \ll m$, а $|l-n| \ll n$, и пусть $|k-m| = |l-n| = q$. Заменяя матричный элемент в (11) соответствующей Фурье-компонентой, получаем следующее выражение для вероятности передачи колебаний:

$$P_{nl}^{mk} = J_0^2\left(\frac{\beta x_{0n} x_{0k}}{2\hbar}\right) J_q^2\left(\frac{\beta x_{0n} x_{0k}}{2\hbar}\right),$$

где J_i — бесселевы функции, а x_{0k} — средняя амплитуда колебаний осциллятора в состоянии k. При $\frac{\beta x_{0n} x_{0k}}{2\hbar} \ll 1$, что соответствует адиабатическим столкновениям ($\omega\tau \gg 1$), выражение (12) переходит в обычное выражение, даваемое теорией возмущений [7], причем в этом случае наиболее вероятна передача только одного кванта; тогда эта вероятность имеет вид

$$P_{n,\, n-1}^{m,\, m+1} \sim \frac{1}{(\omega\tau)^2}.$$

В противоположном предельном случае ($\omega\tau \ll 1$) вероятность имеет вид

$$P_{nl}^{mk} \sim (\omega\tau)^2$$

и также оказывается малой. Иными словами, процесс столкновения при $\omega\tau \ll 1$ происходит настолько быстро, что колебательный квант не успевает перейти от одной молекулы к другой.

Максимальное значение вероятности соответствует столкновениям в условиях $\omega\tau \sim 1$, т. е. когда продолжительность столкновения близка по величине к периоду колебаний осциллятора.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Физическая газодинамика, стр. 59.— Изд. АН СССР, М., 1959.
2. Zener C., Phys. Rev., 38, 277 (1932).
3. Zener C., Proc. Cambridge Phil. Soc., 29, 136 (1933).
4. Widom B., Bauer S., J. Chem. Phys., 21, 1670 (1953).
5. Никитин Е., Диссертация, Институт хим. физики АН СССР, М., 1958.
6. Осипов А., Научн. докл. высш. школы. Физ.-мат. сер., № 4, 149 (1958).
7. Takayanagy, Progr. Theoret. Phys., 8, 111 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. Е. НИКИТИН и Н. Д. СОКОЛОВ

ТЕОРИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Процесс термического распада двухатомных молекул:

$$\mathrm{AB} + \mathrm{M} \xrightarrow{K_\alpha} \mathrm{A} + \mathrm{B} + \mathrm{M} \qquad (1)$$

рассматривался Райсом [1, 2] и Карери [3—5]. Карери, основываясь на простой теории столкновений, исходил из предположения, что диссоциация молекул может происходить путем прямого перехода с нижних колебательных уровней связанного состояния в диссоциированное состояние. Теоретические расчеты, подтверждаемые прямыми экспериментами (например, данные по ультразвуковой релаксации [6]) показывают, однако, что при молекулярных столкновениях с заметной вероятностью передается энергия, малая по сравнению с энергией диссоциации D.

Райс [1, 2] в своих расчетах исходил из правильного предположения, что переход молекулы в область непрерывных энергий происходит с верхних колебательных уровней; однако он не учитывал нарушения больцмановского распределения молекул по колебательным состояниям.

Недавно в соответствии со стохастической теорией химических реакций был предложен ряд моделей распада, учитывающих многостадийный характер диссоциации [7—14]. В одной из наших работ [10] было показано, что при расчете константы скорости распада необходимо принимать во внимание ангармоничность колебаний и связанное с ней уменьшение колебательных квантов при увеличении запаса колебательной энергии молекулы. Принимая во внимание это обстоятельство и учитывая вращение, оказалось возможным вычислить константу скорости распада K_d.

Обозначим через $P_{k,\,k-1}$ вероятность перехода с уровня k на уровень $k-1$ на одно столкновение молекулы АВ с молекулой М. Вероятность колебательной активации молекулы АВ при переходе с уровня $k-1$ на уровень k можно, очевидно, записать в виде:

$$P_{k-1,\,k} = P_{k,\,k-1} \exp\left(-E_{k,\,k-1}/kT\right),$$

где $E_{k,\,k-1}$ — разность энергий уровней k и $k-1$.

Если через $x_k(t)$ обозначить функцию распределения, т. е. заселенность k-го уровня, то кинетические уравнения имеют вид

$$\frac{dx_k}{dt} = Z\{\alpha_k P_{k,\,k-1} x_{k-1} - (P_{k,\,k-1} + \alpha_{k+1} P_{k+1,\,k})\, x_k + P_{k+1,k}\, x_{k+1}\}$$
$$(k = 0\,.\,.\,.n) \qquad (2)$$

при граничных условиях $x_{-1} = x_{n+1} = 0$. Здесь Z — число столкновений АВ и М в секунду; $P_{n,\,n+1}\alpha_{n+1} \equiv P_\infty$ — вероятность перехода с верхнего дискретного уровня в состояние с непрерывным спектром энергии; $\alpha_k = \exp\left(-E_{k,\,k-1}/kT\right)$.

Уравнения (2) выведены в предположении, что осуществляются только переходы между соседними колебательными уровнями в дискретном спектре, а диссоциация возможна только с верхнего дискретного уровня.

Общее решение уравнения (2) имеет вид:

$$x_k\,(t) = \sum_{m=0}^{n} A_k\,(\mu_m)\exp\,(\mu - \mu_m t), \tag{3}$$

где $-\mu_m$ — собственные значения матрицы B правой части системы уравнений (2) (m нумерует эти собственные значения в порядке возрастания μ_m).

Если $P_\infty = 0$, то собственные значения соответствующей матрицы $B^{(0)}$ образуют последовательность $\mu_m^{(0)}$. Термическое равновесное распределение соответствует тогда первому собственному значению $\mu_0^{(0)} = 0$.

Если $P_\infty \neq 0$, то в соответствии с теорией локальных возмущений [15] все величины μ_m будут сдвинуты в одном и том же направлении по отношению к $\mu_m^{(0)}$. При $P_\infty > 0$ $\mu_m > \mu_m^{(0)}$. Если $\mu_0 \ll \mu_1$, то, как следует из (3), при условии $t > 1\,/\,\mu_1$, функция распределения уменьшается экспоненциально, что соответствует распаду. При этом μ_0 соответствует константе скорости распада, а μ_1 — скорости колебательной релаксации. Оценка показывает, что неравенство $\mu_0 \ll \mu_1$ выполняется в большинстве случаев.

При этих условиях низшее собственное значение матрицы B может быть найдено разложением соответствующего детерминанта по степеням μ с учетом только двух членов.

Вычисление дает

$$\mu_0 = z\,\Big/\Big[\sum_{j=0}^{n}\exp\,(-E_j\,/\,kT)\sum_{s=j}^{n+1}\exp\,(E_s\,/\,kT)\,\Big/P_{s,\,s-1}\Big]. \tag{4}$$

Вторая сумма в скобках зависит от низшего предела суммирования несущественно, поскольку слагаемые сильно возрастают с увеличением s. Поэтому порядок суммирования в равенстве (4) может быть изменен, а нижний предел суммы по s может быть заменен на единицу. Сумма по j становится тогда равной сумме по колебательным состояниям Q молекулы AB. Принимая во внимание, что равновесная функция распределения определяется соотношением

$$x^{(0)} = \exp\,(-E_n\,/\,kT)\,/\,Q,$$

соотношение (4) можно переписать в виде

$$\mu_0 = z\,\Big/\Big[1\,/\,x_n^{(0)}\,P_\infty + \sum_{k=1}^{n} 1/x_k^{(0)} P_{k,\,k-1}\Big]. \tag{5}$$

Легко показать, что величина суммы в (5) существенно определяется несколькими максимальными членами. Первый член в скобках мал по сравнению с последующей суммой, так как вероятность перехода в состояния с непрерывным спектром энергии значительно превосходит вероятность колебательных переходов [16, 17]. С другой стороны, при $E \to 0$ члены суммы убывают как $\exp(E/kT)$. Максимальные члены суммы соответствуют условию превращения адиабатических столкновений в неадиабатические, т. е. определяются соотношением

$$E_{k,\,k-1}\,/\,\hbar\alpha\bar{v} \approx 1, \tag{6}$$

где α^{-1} — радиус действия обменных сил; $\bar{v}$ — средняя тепловая скорость сталкивающихся молекул. Если учесть, что α связано с основной частотой колебаний двухатомных молекул соотношением

$$\omega_0 \approx \alpha\sqrt{2D\,/\,m},$$

в котором m обозначает приведенную массу молекулы AB, то (6) можно переписать в виде

$$E_{k,\,k-1} \approx \hbar\omega_0 \sqrt{\frac{kT}{D}}$$

(здесь предполагается, что отношение приведенной массы молекулы AB к приведенной массе сталкивающихся молекул близко к единице). В условиях неадиабатических столкновений вероятность соответствующего одноквантового перехода близка к единице.

Нетрудно видеть, что сделанные ранее предположения о том, что происходят только одноквантовые переходы, а диссоциация возможна только с последнего уровня, несущественны. Действительно, нарушение этого предположения возможно только при условии $E_{k,k-1}/\hbar\alpha\bar{v} \leqslant 1$, которое может осуществляться в интервале энергий порядка kT вблизи границы диссоциации. Это в свою очередь может приводить к неопределенности в эффективной энергии диссоциации того же порядка и вносить сравнительно небольшую неопределенность в константу скорости распада.

Замена суммирования в (5) интегрированием дает тогда

$$\mu_0 = \frac{Z\,\dfrac{\hbar\alpha\bar{v}}{kT}\exp(-D\,/\,kT)}{Q} \approx \frac{Z\,\dfrac{\hbar\omega_0}{\sqrt{DkT}}\exp(-D\,/\,kT)}{Q}. \tag{7}$$

Скорость распада K_α равна величине μ_0, усредненной по всем вращательным и электронным состояниям молекулы AB:

$$K_d = g_{\text{эл}} \int \mu_0\,(D_{\text{эф}}) \exp\,(-\,\mathscr{E}_{\text{вр}}\,/\,kT\,)\,d\mathscr{E}_{\text{вр}}\,/\,kT = \frac{g_{\text{эл}}g_{\text{вр}}Z\,\dfrac{\hbar\alpha\bar{v}}{kT}\exp(-D\,/\,kT)}{Q}, \tag{8}$$

где $D_{\text{эф}}$ — эффективная энергия диссоциации вращающейся молекулы AB. В результате действия центробежных сил $D_{\text{эф}}$ становится меньше D. Интегрирование (8) приводит к появлению добавочного предэкспоненциального множителя ($g_{\text{эл}}g_{\text{вр}} > 1$; первый множитель обусловлен повышенным электронным статистическим весом колебательно возмущенных состояний).

Неравновесная функция распределения, соответствующая экспоненциальному распаду, определяется первым собственным вектором $l_n\,(\mu_0)$ матрицы B. Величины $l_n\,(\mu_0)$ легко могут быть найдены по общим формулам собственных векторов якобиевых матриц, поскольку выражение для μ_0 известно. Мы не будем останавливаться на этом вопросе. Отметим только, что получающаяся процентная обедненность заселения верхних колебательных уровней оказывается порядка

$$\exp\,[(D - E_p)\,/\,kT],$$

где p — номер колебательного уровня, отсчитанный от границы диссоциации. Этот результат совпадает, в частности, с выводами работ [9 и 13], посвященных модели распадающегося гармонического осциллятора.

Поскольку в реальном случае ангармонического осциллятора колебательные кванты вблизи границы диссоциации малы по сравнению с kT, в области существенного обеднения $D - E_p \approx kT$ попадает много уровней. Можно сказать поэтому, что при реакции распада всегда происходит существенное нарушение равновесного больцмановского распределения. Для модели гармонического осциллятора, однако, при условии $\hbar\omega_0\,/\,kT \gg 1$ должен быть сделан противоположный вывод.

Рассмотрим, например, диссоциацию брома в реакции

$$\mathrm{Br_2 + Ar \rightarrow Br + Br + Ar}.$$

Вычисление $g_{\text{вр}}$ и интегрирование (8) дает $g_{\text{вр}} \approx 7$. Так как вследствие центробежного растяжения молекулы Br_2 число столкновений для колебательно возбужденной молекулы Br_2 может превышать газокинетическое число столкновений Z_0 в $2 \div 4$ раза, а статистический вес устойчивых электронных состояний, сходящихся к диссоциационному пределу D, равен 5 [1], оценка K_d на основании (8) при условии $\hbar\omega_0 / kT \leqslant 1$ дает

$$K_d \approx 5 \cdot 10^{-2} Z_0 (D / kT)^{3/2} \exp(-D / kT). \tag{9}$$

Так, при $T = 2000°$ K, полагая $Z_0 = 4{,}35 \cdot 10^{12} T^{1/2}$ см^3 моль$^{-1}$ сек$^{-1}$, находим

$$K_d = 4 \cdot 10^{14} \exp(-D / kT);$$

экспериментальное же значение K_d для этой температуры равно [18] $5 \cdot 10^{14} \exp(-D/kT)$.

При других температурах ($1000 \div 1500°$ K) согласие между экспериментальными и теоретическими значениями K_d также удовлетворительно. Аналогичные результаты получаются и для диссоциации йода и кислорода в атмосфере аргона [19, 20].

Поскольку диссоциация является сложным многостадийным процессом, заключающимся в последовательном колебательном возбуждении молекул AB и их дальнейшем распаде, постольку нарушение больцмановского распределения уменьшает величину K_d по сравнению с вычисленной из условия равновесия $(K_d)_{\text{равн}} = K K_{\text{рек}}$, где K — константа равновесия реакции (1) [8]. Константа рекомбинации $K_{\text{рек}}$ должна быть приблизительно одинакова для неравновесного и равновесного процессов, поскольку скорость рекомбинации определяется в основном скоростью перехода двух сталкивающихся атомов из состояния с непрерывным спектром энергии на один из верхних колебательных уровней связанного состояния. По Вилларду *, значение $(K_d)_{\text{равн}}$ для диссоциации Br_2 при $T = 300°$ приблизительно равно $10^{16} \exp(-D / kT)$; значение K_d, вычисленное в соответствии с (9), приблизительно равно $10^{15} \exp(-D/kT)$, т. е. примерно в 10 раз меньше равновесного значения. Это различие связано, следовательно, с нарушением равновесного колебательного распределения молекулы Br_2 в начальной стадии реакции распада.

Ряд авторов [1, 21] подчеркивали высокое значение предэкспоненциального фактора в выражении $(K_d)_{\text{равн}}$ для скорости распада двухатомных молекул по сравнению с числом столкновений Z_0. Это расхождение обусловлено, с одной стороны, теми же причинами, которые определяют превышение $(K_d)_{\text{равн}}$ над K_d. Этих причин две: большая (равновесная) заселенность верхних колебательных уровней и влияние сил дальнодействия. Последнее следует из работы Рассела и Саймонса [22], которые установили зависимость $K_{\text{рек}}$ (а следовательно, и $(K_d)_{\text{равн}}$) от эффективности ван-дер-ваальсовского взаимодействия молекулы M с рекомбинирующими атомами. Дальнодействующие силы не влияют, однако, на скорость неравновесного процесса диссоциации K_d, поскольку они существенны только для переходов с самых высоких колебательных уровней в состояние с непрерывным спектром энергии, т. е. эти силы влияют на скорость наиболее быстрой стадии. С другой стороны, увеличению предэкспоненциального множителя в выражении для $(K_d)_{\text{равн}}$ по сравнению с Z_0 способствуют рассмотренные выше факторы: вращение диссоциирующей молекулы, наличие нескольких устойчивых электронных состояний и некоторое увеличение поперечника колебательно-возбужденной молекулы.

---

* Цитируется по статье Пальмера и Хорнига [18].

Как следует из сказанного выше, величина константы скорости диссоциации зависит от концентрации продуктов реакции, хотя обычно определяется как истинная константа. Это означает, что обычное кинетическое уравнение реакции распада и рекомбинации

$$-\frac{d}{dt}[AB] = K_d[AB][M] - K_{\text{рек}}[A][B][M] \tag{10}$$

несправедливо во всем интервале изменения концентраций [A], [B] и [M], поскольку оно не учитывает различия K_d и $(K_d)_{\text{равн}}$.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Rice O. K., J. Chem. Phys., 9, 259 (1941).
2. Rice O. K., J. Chem. Phys., **21**, 750 (1953).
3. Careri G., Nuovo Cimento, **6**, 94 (1949).
4. Careri G., Nuovo Cimento., **7**, 155 (1950).
5. Careri G., J. Chem. Phys., **21**, 749 (1953).
6. McCoubrey J. C., McGrath M. D., Quart. Rev., **11**, 87 (1957).
7. Nikitin E. E., Sokolov N. D., J. Chem. Phys., **31**, 1371 (1959).
8. Никитин Е. Е., Соколов Н. Д., Докл. АН СССР, **124**, 366 (1959).
9. Никитин Е. Е., Докл. АН СССР, **116**, 584 (1957).
10. Никитин Е. Е., Докл. АН СССР, **119**, 526 (1958).
11. Никитин Е. Е., Ж. физ. химии, **33**, 572 (1959).
12. Shuler K. E., Seventh Symposium on Combustion (International), 1958.
13. Montroll E. W., Shuler K. E., Advances Chem. Phys., **1**, 361 (1958).
14. Kim S. K., J. Chem. Phys., **28**, 1057 (1958).
15. Лифшиц И. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **17**, 1017 (1947).
16. Никитин Е. Е., Диссертация.— Ин-т. физ. химии АН СССР, 1958.
17. Осипов А. И., Вестн. Моск. ун-та, **4**, 97 (1958).
18. Palmer H. B., Hornig D. F., J. Chem. Phys., **26**, 98 (1957).
19. Britton D., Davidson N., Schott G., Disc. Far. Soc., **17**, 58 (1954).
20. Camac M., Camm Z., Feldman S. r. a. oth., Chemical Relaxation in Air, Oxygen and Nitrogen, prepr. № 802, Inst. Aeron. Sci, 1958.
21. Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности.— Изд. АН СССР, М., 1954.
22. Russel K., Simons J., Proc. Roy Soc. A, **217**, 271 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. Л. ТАЛЬРОЗЕ

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ МЕДЛЕННЫХ ИОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ

Столкновения медленных ионов с молекулами являются главным видом ионных столкновений, приводящих к химическим превращениям в плазмах и в объектах, подвергающихся радиационному воздействию. Основными типами таких превращений являются переходы заряда (перезарядка) и переход тяжелых частиц. Основным методом исследования этих элементарных процессов является масс-спектральный метод.

Систематическое исследование переходов тяжелых частиц было осуществлено в нашей лаборатории [1] и группами Стивенсона [2] и Филда [3] в США. Для исследования таких ионно-молекулярных реакций в нашей лаборатории был создан масс-спектрометр с монохроматизированным электронным пучком [4]. Вторичные ионы — продукты реакций — идентифицировались по потенциалам появления и по зависимости отношения токов вторичных и первичных ионов от давления в области ионизации. Был разработан импульсный метод определения констант скорости ионно-молекулярных реакций: ионизация микросекундным импульсом электронов, варьируемый по длительности период реакции, короткий импульс вытягивания ионов [5].

Нами были исследованы процессы типа

$$H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H,$$

или вообще

$$RH^+ + M = R + MH^+ \text{ — переход протона}$$

и

$$RH + M^+ = R + MH^+ \text{ — переход атома H.}$$

Последний процесс исследован также Стивенсоном [2] и Филдом, Лампе и Франклином [3]. Кроме того, Стивенсон обнаружил процессы типа

$$CH_3^+ + CH_4 = C_2H_5^+ + H_2 \text{ — синтез связи C — C,}$$

а в последнее время Филд и Лампе [6] обнаружили процесс типа

$$R^+ + R_1H = RH + R_1^+ \text{ — переход иона } H^-.$$

Из всех этих исследований вытекает прежде всего, что процессы, подобные перечисленным, не требуют энергии активации, и сечение их в случае, когда они экзотермичны, по величине — порядка газокинетического или несколько больше.

Вывод об отсутствии энергии активации нельзя, по-видимому, распространять на любые ионно-молекулярные реакции с переходом тяжелых частиц, особенно, когда это относится к реакциям, в ходе которых должны сложным образом перегруппироваться двойные или тройные связи. Так, например, Пшежецкий и Дмитриев [7] показали, что реакция

$$N_2^+ + O_2 = NO^+ + NO,$$

будучи экзотермичной, требует энергии активации ~ 7 ккал моль$^{-1}$. Действительно, как показали наши опыты в условиях масс-спектрометра, в которых вторичные процессы с сечением ниже 10^{-19} см^2 практически нельзя обнаружить, наблюдать эту реакцию не удалось.

Представляется существенным вопрос об интимном механизме элементарного акта в случае перечисленных процессов. Проведенные нами опыты показали наличие резкой анизотропии в распределении по скоростям продуктов ионно-молекулярных реакций (преимущественно вперед). С другой стороны, очень тщательные измерения кинетической энергии продуктов реакции, чувствительность которых достигала 10^{-3} eV, позволили установить, что в исследованных реакциях:

$$H_2O^+ + H_2O = H_3O^+ + OH,$$

$$NH_3^+ + NH_3 = NH_4^+ + NH_2,$$

$$H_2^+ + H_2O = H_3O^+ + H$$

и

$$H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H,$$

энергия, выделяющаяся в результате процесса, первоначально остается в виде возбуждения частиц-продуктов, и лишь незначительная ее доля переходит в поступательную энергию. Эти результаты свидетельствуют, по-видимому, о том, что в ходе элементарного акта образуется промежуточная частица, и поэтому характеризовать процессы так, как нами это было сделано выше,—«переход» протона или атома H,—можно только формально. На одном из примеров эндоэнергетической реакции ($C_2H_4{}^+ + C_2H_4 = C_2H_5{}^+ + C_2H_3 - 0{,}3$ eV) было показано, что кинетическая энергия первичного иона (вплоть до величины 15 eV) не позволяет преодолеть барьер, обусловленный эндоэнергетичностью, и достичь заметного в условиях масс-спектрометра сечения реакции.

Другим направлением наших работ было исследование второго типа превращений, происходящих при столкновении ионов с молекулами,— процессов перезарядки. Если исследованию перезарядки атомных ионов на атомах и двухатомных молекулах посвящено большое число работ, то экспериментальное изучение перезарядки ионов на многоатомных молекулах обстоятельно проведено только в работе Линдхольма [8]. Он исследовал перезарядку атомных ионов на сравнительно простых молекулах (H_2O, N_2O, CO_2, NH_3, H_2S и CH_4) и наблюдал процессы недиссоциативной и диссоциативной перезарядки, например:

$$F^+ + H_2O = F + OH^+ + H + q, \tag{I}$$

где q — тепловой эффект процесса.

Основное положение, с позиций которого Линдхольм трактует все свои результаты, состоит в том, что решающим для величины сечения процесса является его «резонансность», т. е. в тех случаях, когда q равно нулю или несколько больше нуля, наблюдаются большие сечения, причем в условие $q \approx 0$ входит и энергия метастабильного возбуждения падающего иона. Поскольку, например, ион F^+ в реакции (I) возбужден, то с бо́льшим сечением осуществляется процесс диссоциативной перезарядки, для которого требуется энергия (18,7 eV), близкая к энергии рекомбинации метастабильно возбужденного иона $F^{+\prime}$, равной 20,1 eV (переход $^1D_{\text{ион}} - {}^2P_{\text{атом}}$).

По Линдхольму, передача кинетической энергии падающего иона во внутреннюю энергию в таких процессах (при использованной им энергии ионов, равной 500 eV) практически не играет роли; другими словами, и для таких систем можно говорить о строгом выполнении адиабатического критерия Месси.

Нами было исследовано большое число процессов перезарядки атомных и молекулярных ионов на простых и сложных молекулах в диапазоне энергии падающих ионов $10 \div 10^3$ eV. Исследования производились на специальном двойном масс-спектрометре [9] с регистрацией вторичных ионов при помощи вторично-электронного умножителя.

Первичные ионы получались путем бомбардировки газа электронами с энергиями $20 \div 80$ eV в «ионной пушке» при давлениях газа $10^{-5} \div 10^{-4}$ мм рт. ст. Давление газа в перезарядной камере составляло $10^{-5} \div 10^{-4}$ мм рт. ст.

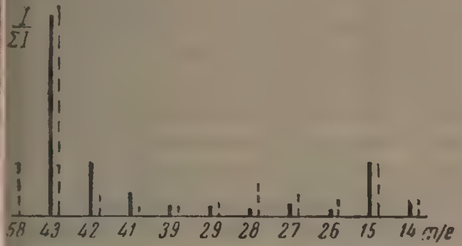


Рис. 1. Масс-спектры ацетона, полученные при перезарядке ионов Xe^+ с энергией ~ 500 eV (сплошные линии) и ионизацией электронами с энергией 60 eV (пунктир)

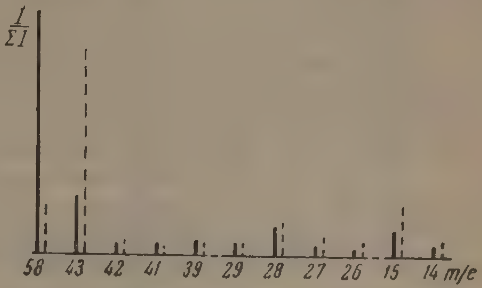


Рис. 2. Масс-спектры ацетона, полученные при перезарядке ионов $CH^+{}_3$ (из ацетона) с энергией ~ 500 eV (сплошные линии) и ионизацией электронами с энергией 60 eV (пунктир)

Прежде всего оказалось, что процессы перезарядки на многоатомных молекулах приводят к большому набору различных путей диссоциативной ионизации. В качестве примера на рис. 1 приведен масс-спектр, полученный при перезарядке ионов Xe^+ с энергией 500 eV на молекулах ацетона (интенсивности отдельных линий нормированы к сумме интенсивностей всех линий). Полное сечение этой перезарядки, по нашим измерениям, примерно в четыре раза меньше сечения резонансной перезарядки иона A^+ на аргоне при той же энергии.

Подбирая первичный ион, можно исключить целый ряд путей диссоциации и получить, например, перезарядный масс-спектр, в котором многие линии осколочных ионов будут ослаблены по сравнению с масс-спектром, полученным путем обычной бомбардировки электронами (с энергией в несколько десятков электронвольт или больше — рис. 2). Фундаментальный факт, который мы хотели бы здесь особенно подчеркнуть, состоит в том, что в перезарядном масс-спектре присутствуют линии осколочных ионов (часто со значительной интенсивностью), которых не должно было бы наблюдаться, если считать, что падающий ион не возбужден и что кинетическая энергия иона не переходит в энергию процесса. Так, например, элементарный процесс

$$Xe^+ + C_2H_4 = Xe + CH_2^+ + CH_2 \qquad \text{(II)}$$

требует для своего осуществления энергии 7 eV, если считать, что падающий ион не возбужден. Между тем, в перезарядном масс-спектре C_2H_4, полученном при энергии падающих ионов, равной 250 eV (рис. 3), видна достаточно интенсивная линия $m/e = 14$ осколочного иона CH_2^+ *.

Считая, что кинетическая энергия в указанном диапазоне энергий не может приводить к осуществлению столь эндотермического процесса со значительным сечением, можно было бы предположить, что появление подобных осколочных ионов свидетельствует о наличии в падающем пучке ионов со значительным метастабильным возбуждением. Однако, судя по данным Линдхольма, для ионов инертных газов, полученных путем электронной бомбардировки, метастабильное возбуждение не является характерным. Этот и подобные ему факты заставили нас рассмотреть и другую

---

* Полное сечение перезарядки $Xe^+ + C_2H_4$ оказалось при этом примерно в восемь раз меньше, чем $\sigma_{Ar^+ + Ar}$.

возможную причину таких эндоэнергетических процессов и подвергнуть подробному экспериментальному исследованию вопрос о роли передачи кинетической энергии при перезарядке не очень быстрых ионов на многоатомных молекулах. При этом оказалось, что в отличие от перезарядки на атомах и на простых молекулах подобная передача играет очень большую роль даже для весьма медленных ионов и может приводить к осуществлению процессов перезарядки со значительными сечениями уже вблизи порога, определяемого просто законами сохранения энергии и импульса.

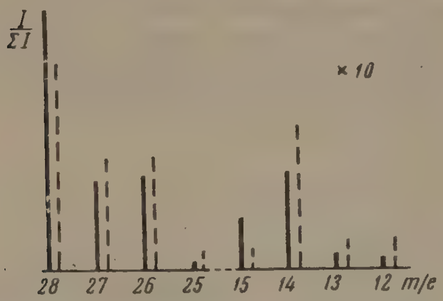


Рис. 3. Масс-спектры этилена, полученные при перезарядке ионов Xe^+ с энергией 250 eV (сплошные линии) и ионизацией электронами с энергией 60 eV (пунктир)

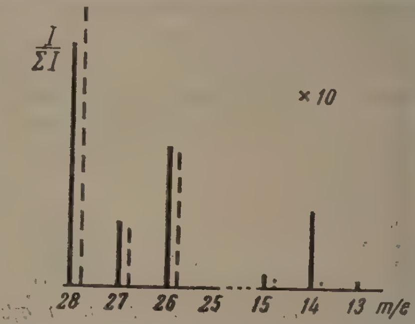


Рис. 4. Масс-спектры этилена, полученные при перезарядке ионов Xe^+ с энергией 70 eV (сплошные линии) и 40 eV (пунктир)

Продемонстрируем это на примере того же процесса перезарядки Xe^+ на этилене. На рис. 4 приведены масс-спектры C_2H_4, полученные путем перезарядки на C_2H_4 ионов Xe^+ с энергиями, сниженными соответственно до 70 и 40 eV. Можно видеть, что с уменьшением кинетической энергии ионов относительная интенсивность линии $m/e = 14$ очень резко падает, приближаясь к нулю при энергии ионов ниже 70 eV, т. е. практически при расчетном пороговом значении (40 eV). Процесс (II) происходит, следовательно, за счет кинетической энергии Xe^+.

Таким образом, переход кинетической энергии в энергию процесса может играть весьма существенную роль при перезарядке ионов на сложных молекулах. С другой стороны, сохраняет существенное значение и фактор «резонансности». Известным примером резкого влияния этого фактора является исследованная Линдхольмом перезарядка ионов Ar^+ на метане, при которой в масс-спектре почти отсутствует линия ионов CH_4^+ и представлены со значительной интенсивностью линии осколочных ионов CH_3^+ и CH_2^+. Однако, как показывают наши опыты, по мере увеличения сложности молекулы роль «резонансности» процесса становится относительно меньше и, наряду с интенсивными линиями, обусловленными резонансной (диссоциативной или недиссоциативной) перезарядкой, в спектрах наблюдаются интенсивные линии ионов, для образования которых имеется достаточная энергия. Последнее обстоятельство делает возможным, в частности, использовать перезарядный масс-спектр сложной молекулы для определения метастабильного возбуждения падающего иона (по известным из данных по электронному удару потенциалам появления осколочных ионов *). При этом, однако, необходимо иметь в виду сказанное выше о роли кинетической энергии в рассматриваемых процессах и связанную с этим необходимость проверки полученных данных на первичных ионах с энергией ниже ее пороговых значений.

---

* Данные о наличии возбуждения у молекулярного падающего иона могут быть иногда получены и путем исследования ударной диссоциации этого иона при столкновениях с нейтральными частицами. Роль возбуждения в процессах этого типа была впервые обнаружена Н. П. Туницким с сотрудниками [10].

С теоретической стороны представляется заслуживающим внимания вопрос о легкости перехода кинетической энергии падающего иона в энергию процесса перезарядки на сложных молекулах и ослабление роли фактора резонансности в этих случаях. Оба эти явления обусловлены, по-видимому, увеличением числа взаимопересекающихся уровней энергии ростом сложности молекулы. Ближайшими аналогами этих явлений в области оптической спектроскопии является переход от линейчатых спектров атомов к полосатым спектрам простых молекул и спектрам с широкими максимумами поглощения в случае сложных молекул.

Особый интерес для предстоящих исследований представляет рассмотрение тех случаев, когда энергетически возможны как процесс перезарядки, так и процесс с переходом тяжелой частицы. Возникающий при этом вопрос о соотношении сечений этих процессов имеет исключительное значение для химии электроразрядной и радиационной плазмы.

В исследованиях, которым посвящен настоящий доклад, участвовали Е. Л. Франкевич (переходы тяжелых частиц), Г. К. Лавровская, М. И. Маркин (процессы перезарядки), Л. Л. Декабрун, Г. Д. Танцырев и А. К. Любимова (разработка аппаратуры).

Институт химической физики
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Тальрозе В. Л., Франкевич Е. Л., Тр. I Всес. совещания по радиационной химии, стр. 13.— Москва, 1957; Тальрозе В. Л., Любимова А. К., Докл. АН СССР, 86, 909 (1952).
2. Schissler D. O., Stevenson D. P., J. Chem. Phys., 23, 1353 (1955); Ibid., 24, 926 (1956); Ibid., 29, 282 (1958).
3. Fuld F. H., Franklin J. L., Lampe F. W., J. Amer. Chem. Soc., 79, 2419, 6132 (1957).
4. Франкевич Е. Л., Тальрозе В. Л., Приборы и техника эксперимента, № 2, 48 (1957).
5. Тальрозе В. Л., Франкевич Е. Л., Изв. АН СССР. Сер. хим., № 7, 1351 (1959).
6. Field F. H., Lampe F. W., J. Amer. Chem. Soc., 80, 5587 (1958).
7. Пшежецкий С. Я., Дмитриев М. Т., Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Изд. АН СССР, стр. 145.— Москва, 1958.
8. Lindholm E., Z. Naturforsch., 9a, 535 (1954).
9. Тальрозе В. Л., Декабрун Л. Л., Франкевич Е. Л., Танцырев Г. Д., Ветров О. Д., Любимова А. К., Лавровская Г. К., Гришин В. Д., Скурат В. Е., Юхвидин А. Я., ПТЭ, № 6 (1960).
10. Туницкий Н. Н., Смирнова Р. М., Тихомиров М. В., Докл. АН СССР, 102, 1083 (1955); Тихомиров М. В., Колотыркин М. В., Туницкий Н. Н., Докл. АН СССР, 102, 903 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

Л. Г. ВЛАСОВ, А. А. ВОРОБЬЕВ, А. Н. КИСЛОВ и Р. П. МЕЩЕРЯКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕРЬ ЭЛЕКТРОНОВ ЗА СЧЕТ РАССЕЯНИЯ НА ОСТАТОЧНОМ ГАЗЕ В КАМЕРЕ УСКОРИТЕЛЯ

Введение

В циклических ускорителях выход излучения в значительной степени зависит от остаточного давления газа в вакуумной камере [1]. Быстрый спад интенсивности γ-излучения с увеличением давления свидетельствует о большом значении потерь ускоряемых частиц из-за рассеяния на остаточном газе. При проектировании циклических ускорителей при выборе размеров вакуумной камеры необходимо учитывать эти потери. Существующие методы расчета потерь ускоряемых частиц, как показано ниже, дают большое расхождение в результатах ($1 \div 2$ порядка). Целью данной работы является экспериментальная проверка теоретических расчетов потерь ускоряемых частиц из-за рассеяния на остаточном газе и рекомендация метода расчета этих потерь.

Методы расчета потерь и их сравнение

Столкновения ускоряемых электронов с молекулами и атомами остаточного газа в камере ускорителей ведут к увеличению амплитуды бетатронных колебаний. Несмотря на затухание бетатронных колебаний в процессе ускорения, амплитуда их из-за рассеяния электронов на газе может вырасти до полуразмера вакуумной камеры, что приведет к потере электронов на аноде инжектора и стенках камеры. Рассматривая возбуждение этих колебаний за счет столкновений электронов с молекулами и атомами остаточного газа, необходимо учитывать упругие и неупругие соударения, однократное и многократное рассеяния и затухание колебаний в процессе ускорения.

Таким образом, расчет потерь электронов из-за рассеяния на остаточном газе в камере ускорителей включает два круга вопросов: во-первых, вопросы, связанные с процессом рассеяния электронов на молекулах и атомах газа, с определением поперечных сечений рассеяния, углового распределения рассеянных электронов и т. д.; во-вторых, вопросы, связанные с динамикой движения электронов в ускорителе.

Наиболее существенные результаты расчетов и экспериментов, посвященные первому кругу вопросов, изложены в монографиях [2—4]. В ряде работ [5—12] рассмотрены также динамика движения частиц в ускорителях с учетом рассеяния и расчет потерь ускоряемых частиц за счет рассеяния.

Здесь мы рассмотрим только окончательные результаты расчетов потерь электронов из-за рассеяния по методам, предложенным Блехманом и Курантом, Гринбергом и Берлином и Матвеевым [5—10].

Блехман и Курант [5], рассчитывая потери протонов на остаточном газе, учитывали только упругое многократное рассеяние и дали формулу для расчета давления в вакуумной камере при заданном проценте потерь. Затухание бетатронных колебаний учитывалось коэффициентом 1/2.

Давление воздуха в камере ускорителя при температуре 300° K (в мм рт.ст.) равно

$$p = 0{,}667 n E_j eV \cdot \eta \frac{b_2^2}{R_0^3}, \qquad (1)$$

где n — показатель спадания магнитного поля; E_j — энергия инжекции в keV; eV — энергия, приобретаемая ускоряемой частицей за оборот, в keV; b_2 — половина высоты камеры в см; R_0 — радиус равновесной орбиты в см: η — коэффициент, учитывающий заданную величину потерь, в процентах: $\eta = 0{,}089$ для 10% потерь и 0,2 для 50% потерь.

При применении этой формулы для оценки потерь электронов необходимо ввести поправочный коэффициент 1/4, так как в ней не учтены однократное и неупругое рассеяния. Оценка потерь электронов по этой формуле весьма приближенная.

Метод расчета, предложенный Гринбергом и Берлином, учитывает упругие и неупругие столкновения, однократное и многократное рассеяния и затухание бетатронных колебаний. Авторы не дают окончательной формулы для расчета потерь при заданном давлении, а дают границы потерь. Верхняя граница — потери завышенные, нижняя — потери заниженные. Промежуточные потери, определяемые по этому методу, наиболее соответствуют действительным потерям. Графики, приведенные авторами в [6], дают возможность определить величину потерь при заданном давлении в камере ускорителя.

В методе расчета потерь электронов на остаточном газе, предложенном Матвеевым, более точно учтено затухание бетатронных колебаний и учитываются, кроме вертикальных, также радиальные бетатронные колебания. Ввиду трудоемкости расчета по методу Матвеева (расчет возможен только с применением электронно-счетной машины) для наших расчетов мы пользовались кривыми, приведенными автором в [10].

Сравнение численных расчетов потерь частиц из-за рассеяния для некоторых ускорителей по вышеперечисленным методам дано в таблице.

В графах 1—8 содержатся местонахождение и характеристики ускорителей. В графе 9 приведены давления, вычисленные по формуле (1) при 10% потерь ускоряемых частиц. В графах 10—14 приведены давления, рассчитанные по методике Гринберга и Берлина с учетом 10% потерь, где значки δ и W обозначают начальное распределение частиц по энергиям бетатронных колебаний (δ-образное распределение — все частицы после инжекции находятся на равновесной орбите; W — однородное распределение — частицы после инжекции равномерно заполняют всю камеру). При δ-образном распределении вычисленные давления завышены, так как расчетные потери в этом случае меньше действительных потерь, а при однородном распределении — вычисленные давления занижены. Значки в, п и н означают верхнюю границу, промежуточное значение и нижнюю границу потерь, соответственно. В графах 15 и 16 приведены давления, вычисленные по методике Матвеева, с учетом 10% потерь. Значения давлений со звездочкой взяты из [5 и 8]. Из рассмотрения таблицы можно сделать следующие выводы.

1. По методике Блехмана и Куранта получаются наиболее высокие давления, при которых потери не превосходят 10%, что соответствует не полностью учтенным потерям.

2. Более низкие давления при 10% потерь дает расчет по методике Гринберга и Берлина (промежуточные потери) и по методике Матвеева. По методу Матвеева получаются давления в 1,5÷1,7 раза ниже, чем по методу Гринберга и Берлина. Это можно объяснить тем, что у Гринберга и Берлина не учитывались потери за счет радиальных колебаний, так как задача решалась в двумерной плоскости, а Матвеев рассматривает задачу в четырехмерном фазовом пространстве.

Сравнение результатов расчетов рассеяния ускоряемых частиц (электронов и протонов) на остаточном газе в ускорителях по трем методам расчета

Тип ускорителя	Местонахождение ускорителя	Энергия, MeV	R_0, см	$2b$, см	E_j, keV	eV, eV	$A = \frac{b}{R_0}$	Давление p × 10⁻⁶ (мм рт. ст.) при 10 % потерь							
								По методике Блехмана и Куранта	по методике Гринберга и Берлина					по методике Матвеева	
									$P^{\text{в}}_{\delta}$	$P^{\text{п}}_{\delta}$	$P^{\text{н}}_{\delta}$	$P^{\text{в}}_{w}$	$P^{\text{п}}_{w}$	P_{δ}	P_{w}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
							Электроны								
Бетатрон	Томск, ТПИ	15	13,5	5,6	30	13,5	0,207	40	1,35	3,4	9,8	0,13	0,24	2,1	0,18
		25	21	5,9	40	36,5	0,14	58	1,8	4,5	13	0,18	0,32	3	0,25
Синхротрон	Корнельский университет	300	100	—	80	1500	—	3,7	0,22*	0,62*	2*	0,021*	0,04*	0,45	0,023
							Протоны								
Синхротрон	Беркли	300	100	—	80	1500	—	3,7	0,22*	0,62*	2*	0,021*	0,04*	0,45	0,023
	Бирмингам	1300	450	10	2000	200	0,0111	7*	0,68*	1,4*	6,2*	0,04*	0,07*	0,82	0,05
		1300	450	10	500	200	0,0111	1,75	0,17	0,35	1,55	0,01*	0,0175	0,2	0,01
	Брукхавен	3000	915	16,3	10^3	1150	0,00884	11*	1,7*	3,6*	16,1*	0,09*	0,19*	2,0	0,12
		10^4	2400	20	$4\cdot10^2$	$5\cdot10^3$	0,00417	6,5*	0,77*	1,8*	8,7*	0,04*	0,1*	1,2	0,06

3. Из сравнения расчетов также следует, что расчеты по разным методикам дают большое расхождение в результатах: 1÷2 порядка. Отсюда вытекает необходимость экспериментальной проверки теоретических расчетов.

Методика и аппаратура эксперимента

При инжекции в камеру ускорителя вводится большое количество электронов. В период ускорения, особенно непосредственно после инжекции, идет большой выход электронов из-за ускорения за счет столкновений со стенками камеры и с анодом инжектора, вызываемых наличием бетатронных и радиально-фазовых колебаний большой амплитуды. Если измерять распределение излучения с определенного участка стенки камеры в работающем ускорителе, вызванное вышедшими из ускорения электронами, в течение всего периода ускорения и изменять давление в камере либо заполнять камеру разными газами, а все остальные параметры сохранять постоянными, то можно получить данные о рассеянии электронов на газе. Выбор такой методики обусловлен тем, что непосредственная установка датчиков для улавливания рассеянных электронов в камеру работающего ускорителя невозможна без нарушения режима его работы.

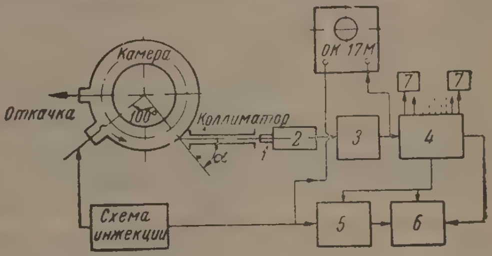


Рис. 1. Блок-схема измерений излучения с определенного участка стенки камеры

Наиболее подходящим счетчиком излучения является сцинтилляционный счетчик, так как остальные виды счетчиков либо имеют большую длительность импульсов, вызываемых попаданием кванта излучения, как счетчик Гейгера, либо дают средний ток, как ионизационные камеры. Применяя сцинтилляторы со временем высвечивания порядка 0,1÷÷0,2 мксек, можно с известной точностью просчитать количество квантов излучения.

На рис. 1 изображена блок-схема измерений. Сцинтиллятор *1* устанавливается на световоде с фотоумножителем типа ФЭУ-19М *2*. Для точной настройки сцинтиллятора на определенный участок стенки камеры он помещается в коллиматор. Сцинтиллятор, световод и фотоумножитель защищены свинцом от попадания в них постороннего излучения. Квант излучения со стенки камеры, проходя коллиматор, вызывает вспышку в сцинтилляторе, которая регистрируется фотоумножителем. Импульс от фотоумножителя подается на широкополосный усилитель, импульсы от усилителя — на дискриминатор типа «Каштан» *3*, а с дискриминатора — на 16-канальный временно́й анализатор, состоящий из генератора *5*, делителя *6* и матрицы *4*. Временно́й анализатор изготовлен нами подобно описанному в [13], но с разрешающим временем 0,2 мксек. С каждого канала временно́го анализатора импульсы просчитываются пересчетными устройствами типа ПС-10 000 *7*. Время работы каждого канала (длительность канала) задается делителем и может изменяться от 2 мксек до нескольких минут. Нами использовались длительности каналов 16, 32, 64 и 256 мксек.

Результаты измерений и сравнение их с теоретическими расчетами

Измерения проводились на бетатроне с максимальной энергией ускоренных электронов 15 MeV. Для выбора наилучшего участка стенки камеры, с которого необходимо проводить измерение излучения, измерялось распределение излучения в период ускорения вокруг ускорителя в плоскости орбиты. Измерения показали, что выбор участка стенки камеры по азимуту возможен от 90 до 360° (если положение инжектора принять за 0°). На азимутах 0°÷90° имеется большое количество излучения, вызываемое электронами, вылетающими из инжектора и не совершившими ни одного оборота. Для измерений выбран участок камеры, находящийся на азимуте 100°. Найдено, что излучение с участка стенки камеры (участок, вырезаемый коллиматором, равен приблизительно 1 см^2) зависит от угла расположения коллиматора α (рис. 1).

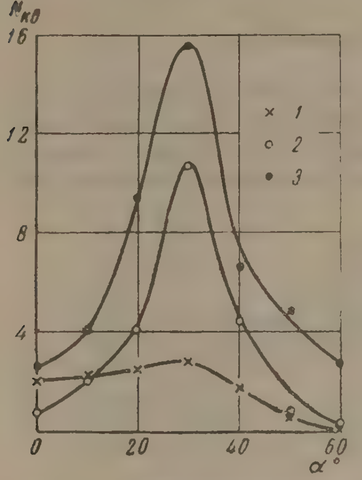


Рис. 2. Угловое распределение излучения в процессе ускорения в бетатроне на 15 MeV — через 80 (*1*), 270 (*2*) и 1180 мксек (*3*) после инжекции

На рис. 2 приведено угловое распределение излучения. Для измерений выбран угол $\alpha = 30°$.

На рис. 3 показано изменение излучения в зависимости от времени ускорения при разных давлениях в случае заполнения камеры воздухом. Зависимости построены с учетом изменения энергии электронов в процессе ускорения.

На рис. 4 изображены зависимости излучения от времени ускорения при заполнении камеры гелием и водородом (давление $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.). Заполнение камеры гелием и водородом проводилось после трехкратной промывки камеры данным газом и откачки до давления $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., что обеспечивало чистоту газа в камере в пределах 90÷95%.

Ход кривых рис. 4 показывает, что излучение, а следовательно, и рассеяние при заполнении камеры гелием идет медленнее, чем при заполнении камеры воздухом, а при заполнении камеры водородом — медленнее, чем при заполнении камеры гелием. Такие же результаты должны получиться по теоретическим расчетам (для бетатрона на 15 MeV не проводились), так как атомный номер газа Z входит в формулу поперечного сечения и с уменьшением Z рассеяние должно уменьшаться.

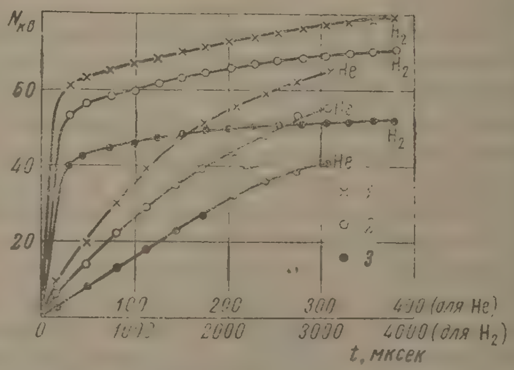


Рис. 3. Изменение излучения с участка стенки камеры в зависимости от времени ускорения при заполнении камеры воздухом и давлениях в мм рт. ст.: *1* — $1 \cdot 10^{-5}$; *2* — $1 \cdot 10^{-6}$; *3* — $5 \cdot 10^{-7}$

Для получения количественной картины проведены измерения тока, захватываемого в ускорение, и его уменьшения в процессе ускорения. Методика измерения тока аналогична описанной в [14, 15]. Эти измерения показали, что в начале ускорения количество электронов на орбите равно $(7 \div 8) \times 10^{11}$. На рис. 5 показано изменение тока в зависимости от времени ускорения до 1000 мксек. Дальнейшее уменьшение тока идет медленно, и уловить его с достаточной точностью не удалось. Оценка по получаемому выходу жестких γ-квантов с вольфрамовой мишени дает величину 10^8 электронов за период ускорения.

На рис. 6 приведена зависимость выхода электронов из ускорения от времени при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. в случае заполнения камеры воздухом, полученная пересчетом данных измерения излучения с определенного участка стенки камеры (рис. 3) с учетом изменения тока на орбите в период ускорения (рис. 5). За единицу принят ток, захватываемый в ускорение. На этом же графике приведена теоретическая зависимость потерь электронов из-за рассеяния на газе от времени ускорения при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., просчитанная по методу Гринберга и Берлина, в случае заполнения камеры воздухом для бетатрона на 15 MeV. Теоретические зависимости потерь электронов от времени, рассчитанные Матвеевым для другого ускорителя [10], аналогичны по характеру кривым рис. 6. При расчетах было принято напряжение инжекции, применявшееся при эксперименте: 30 keV. С увеличением энергии инжекции потери электронов уменьшаются. Зависимость потерь от времени ускорения при этом аналогична представленной на рис. 6, но идет несколько ниже.

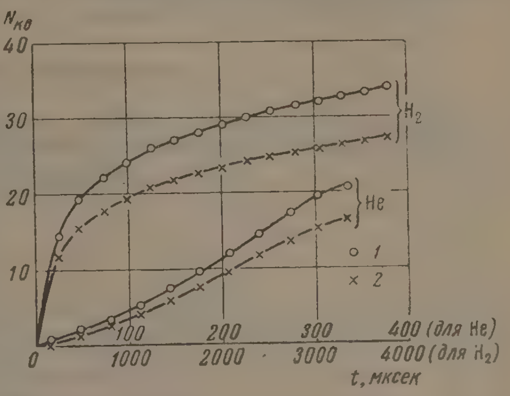


Рис. 4. Изменение излучения с участка стенки камеры в зависимости от времени ускорения при заполнении камеры гелием *1* и водородом *2*. Давление $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

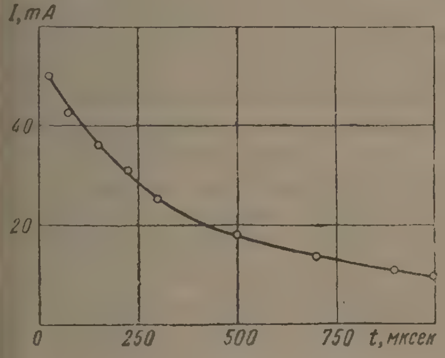


Рис. 5

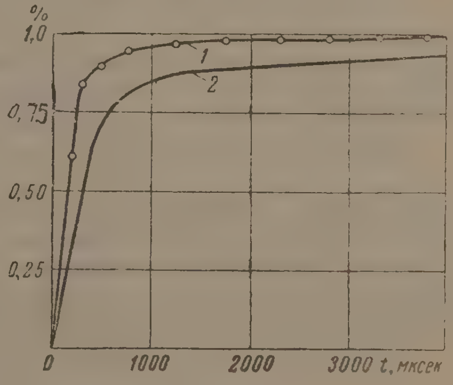


Рис. 6

Рис. 5. Изменение тока на орбите в бетатроне на 15 MeV в зависимости от времени ускорения. Длительность импульса тока 4 мксек

Рис. 6. Выход *1* электронов из ускорения и потери *2* электронов, рассчитанные теоретически, в зависимости от времени ускорения при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. в случае заполнения камеры воздухом для бетатрона на 15 MeV

ВЫВОДЫ

Как характер, так и количественное сравнение кривых рис. 6 показывает, что как по методике Гринберга и Берлина, так и по методике Матвеева, должно с достаточной точностью рассчитывать потери электронов из-за рассеяния на остаточном газе, ибо их результаты отличаются всего в 1,5÷1,7 раза.

По методу Блехмана и Куранта возможно оценить потери протонов из-за рассеяния на газе, а для электронов он дает заниженные результаты (см. таблицу).

Достаточно хорошее совпадение экспериментальных и теоретических результатов также свидетельствует о правильности выбранной методики измерений.

В заключение авторы благодарят В. Г. Шестакова за участие в измерении тока на орбите и сотрудников НИИ ТПИ и ФТФ за помощь в проведении данной работы.

Научно-исследовательский институт
при Томском политехническом
институте им. С. М. Кирова

Цитированная литература

1. Jones W. B., Kratz H. R. a. Jr., Rev. Scient. Instrum., **26**, 809 (1955).
2. Сена Л. А., Столкновения электронов и ионов с атомами газа.— ГИТЛ, 1948.
3. Мотт Н., Месси Г., Теория атомных столкновений.— ИЛ, 1951.
4. Месси Г., Бархоп Е., Электронные и ионные столкновения.— ИЛ, 1958.
5. Blachman N. M., Courant E. D., Phys. Rev., **74**, 140 (1948).
6. Blachman N. M., Courant E. D., Phys. Rev., **75**, 315 (1949).
7. Greenberg J. M., Berlin T. H., Phys. Rev., **74**, 1243 (1948).
8. Greenberg J. M., Berlin T. H., Rev. Scient Instrum., **22**, 293 (1951).
9. Матвеев А. Н., Ж. техн. физ., **286**, 1829 (1958).
10. Матвеев А. Н., Диссертация.— Московск. гос. ун-т, 1958.
11. Moravesik M. J., Phys. Rev., **100**, 1009 (1955).
12. Bernardini G., CERN, Symposium, Geneva, **1**, 461, 1956.
13. Белявский А. И., ПТЭ, № 1 (1957).
14. Bess L., Hanson A. O., Rev. Scient Instrum., **19**, 108 (1948).
15. Коробочко Ю. С., Ж. техн. физ., **27**, 1603, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 8 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. В. ДУБОВОЙ и О. М. ШВЕЦ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОЛНЫХ СЕЧЕНИЙ СОУДАРЕНИЙ ЧАСТИЦ В ПЛОТНЫХ ПЛАЗМАХ

Введение

Зондирование плазмы высочастотными электромагнитными полями может быть использовано для определения вероятности соударения частиц в газовом разряде. Так, освоение ВЧ-методов измерения активной и реактивной составляющей проводимости плазмы, свободной от внешних магнитных полей, привело к весьма удобному и простому методу определения вероятности рассеяния тепловых электронов на нейтралах [1].

В настоящей работе предлагается метод измерения полных сечений взаимодействия электронов или ионов в плазме, использующий свойства последней в магнитном поле.

В основу метода положена зависимость проводимости плазмы в области циклотронного резонанса от сечений соударений частиц в разряде. Наличие магнитного поля позволяет разделить полную проводимость плазмы на составляющие, связанные с тем сортом частиц, для которых выполняется условие резонанса.

Механизм явления аналогичен процессам в циклотроне; количественная сторона вопроса рассмотрена в ряде работ [2—4]. Согласно теории, потери в плазме, измеряемые непосредственно по поглощению зондирующих ВЧ-колебаний, пропорциональны действительной части поперечной проводимости разряда, имеющей в случае максвелловского распределения электронов или ионов по энергиям следующий вид:

$$\sigma = \frac{ne^2}{2M}\left(\frac{\nu_c}{\nu_c^2 + (\omega - \omega_c)^2}\right), \qquad (1)$$

где e и M — заряд и масса «резонирующей» частицы; n — концентрация; ν_c — частота соударений; ω_c — циклотронная частота частиц; ω — частота перпендикулярного внешнему магнитному полю высокочастотного электрического поля E. При совпадении циклотронной частоты и частоты генератора и выполнении неравенства $\nu_c/\omega < 1$ должно наблюдаться резонансное изменение проводимости плазмы. Условие $\nu_c/\omega < 1$ эквивалентно требованию, чтобы за время между двумя соударениями частица совершила в магнитном поле не менее одного оборота. В этих условиях полуширина резонансной кривой при половинном значении проводимости определяется соотношением

$$\Delta\omega / \nu_c = 1. \qquad (2)$$

В связи с пренебрежением в (1) влиянием возникающих при больших плотностях поляризационных полей в плазме приведенное соотношение справедливо лишь при выполнении условия

$$K = \omega_0^2 / \omega^2 < 1, \qquad (3)$$

где ω_0 — лэнгмюровская частота исследуемого сорта частиц. Нарушение этого неравенства приводит к появлению зависимости полуширины резонансных кривых от плотности плазмы (не смешивать с уширением из-за кулоновских соударений), сдвигу максимума поглощения ВЧ-сигнала в область нерезонансных для данной частоты значений магнитного поля и к нарушению линейной зависимости величины проводимости от плотности [4, 5].

Соотношения (1) и (2) дают возможность по измеренной величине поглощаемой в области циклотронного резонанса мощности ВЧ-зондирующего сигнала определять частоту соударений частиц данного сорта в плазме. Значение ν_c совместно с независимым измерением температуры частиц позволяет найти величину полного сечения соударений.

Результаты измерений

С целью проверки теории предлагаемой методики для случая циклотронного резонанса электронов при конструировании установки было обеспечено выполнение основных предпосылок равенства (1) (максвелловское распределение частиц по скоростям, не слишком высокие плотности; длина волны зондирующего сигнала λ гораздо больше поперечных размеров плазменного объема R). Разряд в водороде возбуждался полем плоского конденсатора, связанного с генератором мощностью ~60 W, в пайрексовой колбе диаметром 12 см. Частота генератора 80 MHz; перпендикулярно высокочастотному электрическому полю прикладывалось магнитное, с пространственной неоднородностью, меньшей 1% в области разряда. Измерялась зависимость поглощаемой в плазме мощности ВЧ-генератора в области электронного циклотронного резонанса при различных параметрах разряда. При помощи калибровочных кривых для генератора, работающего на активную нагрузку, данные по поглощению пересчитывались в соответствующие значения проводимости плазмы.

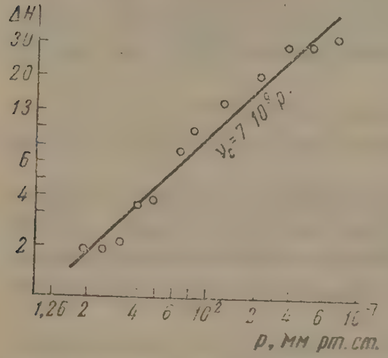


Рис. 1. Зависимость полуширины резонансных кривых для электронов от давления

Степень максвеллизации, плотность и температура электронов определялись методом двойного зонда [6]. Давление водорода в опытах регулировалось тепловым режимом палладиевого натекателя.

Полученная зависимость полуширины резонансных кривых от давления (рис. 1) близка к линейной, из чего следует, что основное взаимодействие электроны испытывают со стороны нейтралов. Соответствующая эффективная частота соударений электронов с нейтралами для измеренной температуры электронов 11÷12 eV равна $7 \cdot 10^9$ $сек^{-1} мм^{-1}$ рт. ст., откуда вероятность столкновений равна 35 $см^2/см^3$ при 1 мм рт. ст., эффективное сечение соударений — $10 \cdot 10^{-16}$ $см^2$. Приведенное значение сечения находится в хорошем соответствии с данными, полученными другими методами [7].

Описанная схема измерений являлась моделью для проверки и отработки методики, применимой к условиям ионного циклотронного резонанса, где практически всегда выполняется условие $\lambda/R \gg 1$. При необходимости определения сечений соударения электронов в плазме с плотностью, большей 10^8 $см^{-3}$, для сохранения выполнимости неравенства (3) методика должна быть соответствующим образом видоизменена. При этом эффекты, связанные с поляризацией плазмы, могут быть легко устранены либо путем выбора соответствующей конфигурации разрядного объема [3], либо переходом на более высокие частоты зондирующего сигнала. Наличие сильных магнитных полей в современных установках делает предпочтительным второй путь. Соответствующие выражения, связывающие полуширину кривых затухания зондирующего сигнала с процессами соударений для случая $\lambda/R \ll 1$, приведены в [8]. Предварительные данные наших опытов, использовавших стандартную технику определения диссипации волны, распространяющейся в диэлектрике с потерями, свидетельствуют об удовлетворительном согласии теории с опытом в диапазоне частот $3000 \div 9500$ MHz. Результаты обработки приведенной в [9] зависимости поглощения волны с частотой 24,3 kMHz при прохождении сквозь плазму в ацетиленово-кислородном пламени также хорошо укладываются в рамки ожидаемого. В последнем случае влияние поляризационных эффектов будет сказываться лишь начиная с плотности 10^{13} см$^{-3}$.

После отработки методики на электронах была предпринята попытка измерения полных сечений соударения тепловых протонов с нейтралами. Плазма в виде стержня диаметром $2 \div 2{,}5$ см и длиной 25 см создавалась разрядом типа Филлипса в кварцевой колбе диаметром 5 см. Перпендикулярно к наложенному вдоль колбы постоянному магнитному полю пластинами плоского конденсатора создавалось переменное электрическое. Конденсатор являлся элементом резонансного контура, связанного с маломощным генератором типа ГСС-6. Путем предварительной калибровки напряжение на контуре пересчитывалось в величину проводимости плазмы. Измерительная схема позволяла непосредственно фиксировать на экране осциллографа форму поглощения ВЧ-энергии генератора в зависимости от магнитного поля. Измерения проводились на частоте 2,2 MHz; плотность плазмы измеряли стандартными методами микроволновой диагностики [8].

Для расширения пределов применимости методики в сторону бо́льших плотностей использовался предложенный в [4, 10] эффект компенсации внутриплазменных полей ионной поляризации продольным перемещением электронных зарядов, поступающих из невозмущенных ВЧ-полем соседних областей. Для создания соответствующих условий длина конденсатора выбиралась меньшей общей длины плазменного стержня.

Эффективность процессов компенсации, связанных с выполнением неравенства: $\frac{nl^2}{2 \cdot 10^{16}} \ll 1$ (l — длина конденсатора в см [4]), проверялась путем сравнения полуширины резонансных кривых при монотонном росте плотности частиц в разряде от $5 \cdot 10^7$ до 10^{12} см$^{-3}$ (соответственно, $K = 0{,}45 < 1$ и $K \approx 10^4 \gg 1$). При этом, в соответствии с теорией [4], для применявшегося в опытах значения $^1/_2\, l = 8$ см до $n \sim 10^{11}$ см$^{-3}$ полуширина кривых оставалась неизменной и положение резонанса соответствовало точному равенству ω и ω_c в отличие от работы [11], где меры по устранению поляризации предприняты не были и эффекты собственных плазменных полей начинали играть главную роль при $K = \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \approx 1$.

Снятая в области отсутствия поляризационных эффектов зависимость частоты соударений от давления остаточного газа, полученная из соответствующих значений полуширины резонансных кривых проводимости, представлена на рис. 2. Для давлений, больших $4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., эффективная частота соударений тепловых ионов H_1^+ с нейтральной компонентой плазмы равна $1{,}3 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{сек мм рт. ст.}}$ Соответствующее значение вероятности соударений для скоростей ионов при рабочей температуре колбы 330° К (в разрядах с низкой степенью ионизации — в нашем случае $\sim 10^{-1}\%$ — температуру ионов можно считать равной температуре нейтралов) — 550 см^2/см^3 при 1 мм рт. ст. и эффективное сечение соударений — $155 \cdot 10^{-16}$ см^2.

Из двух конкурирующих в условиях опыта процессов: рассеяния и резонансной перезарядки ионов на нейтралах в настоящее время трудно выделить какой-либо один; соотношение между числом атомарных и молекулярных ионов в наших условиях неизвестно. Довольно смелая экстраполяция вычисленных в [12] значений сечений взаимодействия протонов с нейтралами в область тепловых энергий приводит к величинам одного порядка с измеренной.

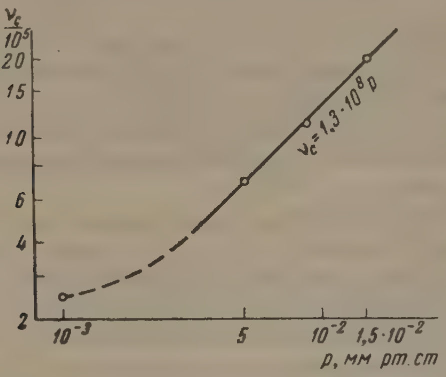


Рис. 2. Зависимость частоты соударений протонов с нейтралами от давления

Для выяснения влияния энергии ионов на величину сечения взаимодействия их с нейтралами напряженность поля высокочастотного зондирующего сигнала увеличивалась до значений, при которых энергия, приобретаемая частицами в результате взаимодействия с переменным полем, начинает превосходить тепловую. Оценка величины приобретаемой при этом дополнительной энергии производилась по формулам, используемым при работе с масс-анализаторами типа «омегатрон» [13]. Необходимое при этом значение напряженности электрического поля и время между «стартом» и «финишем», равное времени между двумя соударениями, бралось непосредственно из опыта. Произведенные измерения указывают на рост частоты соударений ионов с нейтралами пропорционально скорости протонов в интервале энергий между тепловой, соответствующей комнатной температуре и превосходящей ее в четыре-пять раз. Из этого следует, что сечение взаимодействия в исследовавшемся интервале энергий остается неизменным.

В заключение особо отметим, что наличие высоких уровней шумов, характерных для плотных плазм, приводит к резкому увеличению сечений взаимодействия электронов и ионов в газовом разряде, и при измерении «чистых» сечений необходим тщательный контроль указанного эффекта.

Выводы

Результаты опытов по изучению свойств плазмы с высокой концентрацией заряженных частиц не могут достаточно полно описываться теорией, учитывающей лишь парные соударения. Сильные внутриплазменные поля, связанные с макроскопическими зарядами и токами в плотных плазмах, приводят к появлению новых механизмов взаимодействия между частицами, играющих подчас основную роль. Такого рода процессы могут изучаться лишь на плазмах достаточно высокой концентрации, где имеющиеся в распоряжении экспериментатора методы исследования взаимодействия частиц становятся малопригодными.

Предлагаемая методика по предварительным полуколичественным соображениям позволит, по-видимому, измерять сечения взаимодействия частиц в плазмах плотностью $10^6 \div 10^{14}$ см$^{-3}$. При измерении сечений соударений электронов в газовом разряде в магнитном поле методика приводит к правильным результатам. В дальнейшем желательно совершенствование методики в сторону одновременного измерения частоты соударений и плотности электронов. В связи с возможным наличием примесей в разряде типа Филлипса, связанных с катодным распылением электродов, предварительные данные по измерению сечений взаимодействия протонов с нейтралами не претендуют на большую точность и скорее призваны служить демонстрацией возможностей метода.

Цитированная литература

1. Anderson J. M., Goldstein L., Phys. Rev., **102**, 933 (1956).
2. Kelley C., Morgenau H., Brown S., Phys. Rev., **108**, 1367 (1957).
3. Dresselhaus D., Kip A., Kittel C., Phys. Rev., **100**, 618 (1955).
4. Stix J., Phys. Fluids, **1**, 308 (1958).
5. Kёrper K., Z. Naturforsch. **12a**, 815 (1957).
6. Каган Ю. М., Вестн. Ленингр. ун-та, № 4, 79 (1957).
7. Brode R. B., Revs. Mod. Phys., **5**, 256 (1933).
8. Альперт Я. Л., Гинзбург В. Л. и Фейнберг Е. Л., Распространение радиоволн, стр. 324.— ГИТТЛ, М., 1953; см. также Уортон, Говард, Гейнц, Тр. Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958; Избр. доклады иностранных ученых. стр. 675. Атомиздат, М., 1959.
9. Schneider J., Hofman F. W., Phys. Rev. (L), **1**, 408 (1958).
10. Stix T., Palladino R., Phys. Fluids, **1**, 446 (1958).
11. Dubowoj L. at ol., Proc. Gen. Conf. a/Conf. 15 (P) 2211 (1958).
12. Dalgarno A., Yadav H., Proc. Phys. Soc. A, **72**, 1087 (1958).
13. Amoignon J., Rommel G., Le Vide, **12**, 377 (1957).

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ, ДОЛОЖЕННЫХ НА I ВСЕСОЮЗНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ И ИОННЫМ СТОЛКНОВЕНИЯМ, ПУБЛИКУЕМЫХ В ДРУГИХ ЖУРНАЛАХ

Р. Я. Дамбург и В. Я. Кравченко. Оценка эффективных сечений рассеяния электронов на щелочных атомах с учетом сильной связи, Изв. АН Латв. ССР (1960).

В. Я. Вельдре и Р. Я. Дамбург. О выборе функций атомных электронов в задаче о столкновениях, Изв. АН Латв. ССР, № 7,57 (1959) и № 11,69 (1959).

Л. А. Вайнштейн и Г. Г. Долгов. О расчете с помощью электронных машин сечений возбуждения атомов электронным ударом, Оптика и спектроскопия, **7**, 3 (1959) (частично).

Ю. Н. Демков. Вариационные методы в теории столкновений (обзор), Монография.

Н. В. Федоренко. Ионизация при ионно-атомных столкновениях (обзор), Успехи физ. наук, **68**, 481 (1959).

Ю. Ф. Быдин и А. М. Бухтеев. Ионизация быстрых атомов натрия, калия, рубидия и цезия при столкновениях с молекулами водорода, дейтерия, азота и кислорода, Ж. техн. физ., **30**, 546 (1960).

Л. Г. Филиппенко и И. П. Флакс. Рассеяние многозарядных ионов, сопровождающееся захватом электронов, Ж. техн. физ., **30**, 49 (1959).

И. П. Флакс и Л. Г. Филиппенко. Ионизация инертных газов двух- и трехзарядными ионами, Ж. эксперим. и теор. физ., **38**, 719 (1960).

В. В. Афросимов, Р. Н. Ильин и Е. С. Соловьев. Ионизация аргона с образованием многозарядных ионов (в печати).

Н. В. Федоренко и В. А. Беляев. О максимальном сечении нерезонансной одноэлектронной перезарядки, Ж. эксперим. и теор. физ., **37**, 1808 (1959).

Я. М. Фогель. Образование отрицательных ионов при атомных столкновениях (обзор) (в печати).

Я. М. Фогель, А. Г. Коваль и Ю. З. Левченко. Ионизация атомов газа при столкновениях с отрицательными ионами водорода, Ж. эксперим. и теор. физ., **38**, 1053 (1960).

Я. М. Фогель, В. А. Анкудинов и Д. В. Пилипенко. Потеря электронов быстрыми атомами при однократных столкновениях с молекулами газов, Ж. эксперим. и теор. физ., **38**, 26 (1960).

Г. Ф. Друкарев, О трактовке критерия Месси, Ж. экспер. и теор. физ., **37**, 847 (1959).

М. Д. Габович. О роли ступенчатых процессов при образовании протонов в ионных источниках, Ж. техн. физ., **30**, 354 (1960).

И. А. Гришаев. А. Н. Фисун, А. Н. Литвиненко, А. С. Грижко, Б. И. Шраменко и В. М. Онищенко. Измерение потерь быстрыми электронами при прохождении их через вещество, Ж. эксперим. и теор. физ., **37**, 1455 (1959).

Материалы X Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии

(Москва, 19—27 января 1960 г.)

(Продолжение, начало в № 3 и 7 1960 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

IV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. А. ЛЮБИМОВ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О β-РАСПАДЕ

I. Фундаментальные качественные результаты

1. Нарушение пространственной четности при β-распаде

отя история исследования β-распада насчитывает уже несколько ков лет, современные представления о β-распаде кардинально отли- ся от тех, что были до 1957 г. За два года, прошедших после экспе- нтального обнаружения нарушения пространственной четности при паде, был выполнен целый ряд блестящих теоретических и экспери- альных работ, которые и привели к созданию теории слабых взаимо- вий и β-распада как одного из явлений из класса слабых взаимодей- й. Выдающийся успех в этой области объясняется не столько прогрес- в развитии экспериментальной техники, сколько тем, «освобож- щим» влиянием, которое оказал на умы и руки исследователей факт шения одного из основных законов сохранения.

асто можно слышать недоуменный вопрос: почему опыт, обнаружи- ший несохранение пространственной четности, не был осуществлен ли 20 лет назад?

ак известно, классическая теория β-распада основывалась на том, амильтониан взаимодействия должен быть инвариантен относительно торых преобразований, характеризующих свойства пространства — ени: лоренцовых преобразований, преобразования инверсии, заря- о сопряжения и инверсии времени. В результате этих требований я теория β-распада не содержала выражений, зависящих сохранения четности. Можно было сомневаться в конкретном виде и, но было бы странно сомневаться в справедливости любого из за- сохранения, положенных в ее основу. Поэтому постановка опыта опыта Ву и др. даже 5 лет назад выглядела бессмысленной.

сли отвлечься от развития других областей физики, то последо- ельное исследование β-распада в пределах старых представлений огло привести к необходимости отказаться от сохранения четности. ко обнаружение противоречия в свойствах K-мезонов (проблема θ»-мезонов) привело к необходимости для объяснения этого факта инуть гипотезу о нарушении четности в слабых взаимодействиях. ыло сделано Ли и Янгом [1], которые предсказали целый ряд новых ктов, в частности, угловую асимметрию при β-распаде поляризован- ядер. Это явление было вскоре обнаружено на опыте Ву и др. [2]. ая убедительность эксперимента Ву заключается в том, что сам ре- тат опыта, т. е. несимметрия числа электронов, вылетевших по на- лению и против направления поляризации ядер, неинвариантен отно- ьно преобразования инверсии и доказывает нарушение простран- ной четности без каких-либо теоретических предположений.

зменения наших представлений о пространстве и времени заставили во пересмотреть фундаментальные основы классической теории пада. Если раньше гамильтониан взаимодействия при β-распаде пред- ял суперпозицию пяти релятивистских инвариантных типов взаи-

модействия, которые характеризовались пятью действительными кон
тами, то теперь число констант должно быть удвоено, поскольку пол
из них должна отражать несохранение четности. С другой сторон
константы в общем случае могут быть комплексны, поскольку а
мы не можем ничего сказать о сохранении или нарушении временно
ности.

Таким образом, с новой точки зрения, гамильтониан β-взаимоде
содержит 20 неизвестных параметров. Собственно, теория, которая с
жит 20 неизвестных параметров, не является завершенной. Таким
зом, задача экспериментаторов заключалась в количественном опре
нии этих констант, а теоретиков — в создании завершенной те
в которой все константы были бы сведены к одной — заряду слабого вз
действия. Эта обширная программа и была в основном выполнена в
ние двух с лишним лет. Мы остановимся только на наиболее важны
экспериментальных, так и теоретических работах, которые шаг за п
привели к современному пониманию слабых взаимодействий и β-рас

2. Продольная поляризация электронов. Двухкомпонентность электрона при β-распаде

Естественно, что с увеличением числа констант в β-взаимоде
расширился также класс физических явлений, в результате которы
константы могут быть определены (опыты с поляризованными части
участвующими в слабых взаимодействиях). Одним из таких эфф
является появление продольной поляризации электронов при β-рас
предсказанной Ландау [3].

Первые опыты по измерению продольной поляризации β-электр
были произведены вскоре после обнаружения нарушения четности
тически одновременно американскими [4] и советскими [5, 6] физи

В этих опытах было показано, что β-электроны поляризованы п
направления своего движения. Вскоре Дейтч [7] показал, что позит
поляризованы по направлению движения. Далее многими эксперим
торами было показано, что в разрешенных переходах и, что особенно ва
в кулоновских переходах первого запрещения [8] поляризация
тронов с точностью $\sim 2\div5\%$ равна v/c, что является необходимым
статочным условием, чтобы между константами осуществлялись соот
ния:

$$C_A = C'_A,\ C_V = C'_V,\ C_S = -C'_S,\ C_T = -C'_T,\ C_P = -C'_P,$$

где штрихованные и нештрихованные константы, соответственно, за
и не зависят от несохранения пространственной четности. Таким обр
результаты этих опытов позволили ровно вдвое сократить число кон
β-взаимодействия.

Любопытно отметить, что при этом условии электрон оказывается
дящим в β-взаимодействие только двумя компонентами — обстоятел
оказавшееся очень важным при построении будущей теории. Дей
тельно, в случае несохранения четности гамильтониан β-взаимоде
в общей форме можно записать так:

$$\sum_\alpha (\overline{\Psi}_n O_\alpha \Psi_p)(\overline{\Psi}_\nu (C_\alpha - \gamma_5 C'_\alpha) O_\alpha \Psi_e),$$

где O_α — операторы взаимодействий, а Ψ — 4-компонентные вол
функции нейтрона, протона, нейтрино и электрона. При выполнени
ловия (1) для констант взаимодействия, замечая, что $(1+\gamma_5)$
$= O_\alpha(1+\gamma_5)$ для S-, T- и P-вариантов и $(1-\gamma_5) O_\alpha = O_\alpha (1+\gamma_5$

V-вариантов, получаем для гамильтониана взаимодействия:

$$\sum_{\alpha} C_\alpha(\overline{\Psi}_n O_\alpha \Psi_p)(\overline{\Psi}_\nu O_\alpha (1+\gamma_5)\Psi_e).$$

ы видим, что волновая функция электрона входит в комбинации
$\gamma_5)\Psi_e$, что является формальным выражением двухкомпонентности
рона в β-взаимодействии.

эсле получения соотношения (1) оказалось возможным среди об-
ого класса эффектов выделить минимальное число «узловых», зави-
х только от шести независимых комбинаций констант и матричных
нтов, явлений, исследование которых позволило полностью опреде-
все константы β-взаимодействия [9]:

$$
\begin{aligned}
&1)\ N_0 = (|C_S|^2 + |C_V|^2)|M_F|^2 + (|C_T|^2 + |C_A|^2)|M_{GT}|^2;\\
&2)\ N_1 = -\lambda_{jj'}(|C_T|^2 + |C_A|^2)|M_{GT}|^2 - 2\delta_{jj'}\sqrt{\frac{j}{j+1}}\times\\
&\qquad \times \operatorname{Re}(C_S C_T^* + C_V C_A^*) M_F M_{GT}^*;\\
&3)\ N_3 = (|C_V|^2 - |C_S|^2)|M_F|^2 + {}^1/_3(|C_T|^2 - |C_A|^2)|M_{GT}|^2;\\
&4)\ N_4 = 2\delta_{jj'}\sqrt{\frac{j}{j+1}}\operatorname{Im}(C_V C_A^* - C_S C_T^*) M_F M_{GT}^*;\\
&5)\ N_\nu = -\lambda_{jj'}(|C_T|^2 - |C_A|^2)|M_{GT}|^2 + 2\delta_{jj'}\sqrt{\frac{j}{j+1}}\times\\
&\qquad \times \operatorname{Re}(C_S C_T^* - C_V C_A^*) M_F M_{GT}^*;\\
&6)\ N_5 = 2\delta_{jj'}\sqrt{\frac{j}{j+1}}\operatorname{Im}(C_V C_A^* + C_S C_T^*) M_F M_{GT}^*.
\end{aligned}
\tag{2}
$$

эличина N_0 определяет полную вероятность β-перехода, N_3 — угло-
e — ν-корреляцию; N_1 — угловое распределение электронов при
де ориентированных ядер; $N\nu$ — угловое распределение нейтрино
-распаде ориентированных ядер; N_4 можно измерить, исследуя асим-
ю распределения ядер отдачи относительно плоскости, проходящей
направление импульса электрона и спина ядра. И, наконец, коэф-
энт N_5 может быть получен из экспериментов по распаду ориенти-
нных (или выстроенных ядер), в которых, кроме направления вылета
рона, измеряется также поляризация ядра отдачи или направление
та γ-кванта в последующем β-переходе.

настоящему времени все эти комбинации изучались экспери-
льно.

3. Теория двухкомпонентного [нейтрино

след за работой Ли и Янга о несохранении четности в слабых взаимо-
виях Ландау, Саламом и Ли и Янгом [3, 10, 11] была создана теория
компонентного нейтрино.

це в 1929 г. Вейлем [12] было отмечено, что для частицы с массой,
й нулю, и спином $^1/_2$ уравнения Дирака распадаются на два уравне-
которым удовлетворяют двухкомпонентные волновые функции. Одна-
и уравнения были неинвариантны относительно преобразования ин-
и и им не придавали физического смысла. Несохранение же четности
бых взаимодействиях не могло теперь служить препятствием для
оложения, что нейтрино как раз и описывается одним из таких урав-
:

$$i\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \vec{\sigma}p\varphi$$

либо

$$i\frac{\partial\chi}{\partial t} = -\vec{\sigma}\mathbf{p}\chi,$$

где $\mathbf{p} = -i\nabla$; $\vec{\sigma}$ — матрицы Паули, а φ и χ — двухкомпонентные в вые функции.

В теории двухкомпонентного нейтрино нейтрино должно быть ностью поляризованным по отношению к направлению импульса, пр нейтрино и антинейтрино имеют противоположные направления по зации. Какое же направление поляризации нейтрино имеет место в роде (правая или левая спиральность нейтрино), может решить то эксперимент. В гамильтониан β-взаимодействия волновая функция компонентного нейтрино должна входить в виде $(1 \pm \gamma_5)\Psi_\nu$; как не но видеть, это соответствует соотношению между константами вз действия:

$C_\alpha = C'_\alpha$, если нейтрино имеет левую спиральность,

и

$C_\alpha = -C'_\alpha$, если нейтрино имеет правую спиральность.

Если принять во внимание соотношение (1), соответствующее двух понентному электрону, то получим, что двухкомпонентное нейтрин жет иметь место только при условии, что в β-взаимодействии осущ ляются либо A- и V- (левополяризованное нейтрино), либо S-, T- варианты взаимодействия (правополяризованное нейтрино).

Таким образом для экспериментального доказательства двухкомпо ности нейтрино можно было либо непосредственно измерить поля цию нейтрино, либо показать, что в β-распаде осуществляются опред ные варианты взаимодействия.

Измерение поляризации нейтрино было осуществлено в опыте Г хабера и др. [13], которые направление вылета нейтрино при K-за Eu^{152*} регистрировали методом резонансного поглощения γ-ква а поляризацию нейтрино — путем измерения круговой поляриз γ-квантов. В этом опыте было получено, что нейтрино поляризовано тив направления своего движения. С другой стороны, в целом ряде по изучению $\beta - \nu$-угловой корреляции разнообразными методами получено, что в β-распаде осуществляются A- и V-варианты взаимод вия [14—16].

Теория двухкомпонентного нейтрино может быть проверена такж мерением сечения захвата антинейтрино протоном в процессе, обра β-распаду. Так как в теории двухкомпонентного нейтрино на данно стояние приходится половина всех нейтрино, а в четырехкомпо ной теории — четверть, то, соответственно, сечение в первом сл в два раза больше, чем во втором. Этот опыт был осуществлен Рейн Кованом [17]. Полученное сечение, усредненное по энергии нейт $\sigma = (11{,}0 \pm 2{,}6)\cdot 10^{-44}$ см², согласуется с двухкомпонентной теорией рино.

4. Универсальная теория взаимодействия четырех фермионов Фейнмана, Гелл-Мана, Маршака и Сударшана [18, 19]

Экспериментальное доказательство двухкомпонентности элект в β-распаде и подтверждение изящной теории двухкомпонентного нейт позволили сделать дальнейшее обобщение и предположить, что частицы участвуют в β-взаимодействии тол двумя компонентами. Это наложило дополнительные усл и привело к равенству констант векторного и аксиально-векторного модействия: $|C_A| = |C_V|$. Гамильтониан взаимодействия принял про иметричную форму:

$$\Sigma C_\alpha \{[\overline{\Psi}_n (1 \mp \gamma_5) O_\alpha (1 \pm \gamma_5) \Psi_p][\overline{\Psi}_\nu (1 - \gamma_5) O_\alpha (1 + \gamma_5) \Psi_e]\} =$$
$$= G(\overline{\Psi}_n \gamma_\mu (1 \pm \gamma_5) \Psi_p)(\overline{\Psi}_\nu \gamma_\mu (1 + \gamma_5) \Psi_e)$$

цинственной константой — зарядом слабого взаимодействия.
Выбор знака между A- и V-константами можно было сделать только из
та, поскольку спиральность протона a priori неизвестна.
В опытах Бурги и др. [20] по изучению угловых корреляций элект-
ов и протонов при распаде поляризованных нейтронов было получено,
A- и V-константы имеют противоположные знаки.
Второе утверждение теории заключается в том, что все слабые
оцессы имеют универсальную форму взаимо-
йствия четырех фермионов с единой констан-
й G:

$$G(\overline{A}\gamma_\mu (1 + \gamma_5) B)(\overline{C}\gamma_\mu (1 + \gamma_5) D);$$

этом, наряду с парами $(\overline{p}, n)$, $(\overline{\nu}, e)$ и $(\overline{\nu}, \mu)$, должны быть включены
транные частицы, например, $(\overline{\Lambda}^0, p)$.
Большим успехом теории явилось то, что она объяснила несохранение
ности также и в тех процессах, в которых лептоны как носители несо-
нения четности не участвуют. Действительно, в универсальной теории
частицы двухкомпонентны. Их волновые функции входят во взаимодей-
ие в форме $(1 + \gamma_5)\Psi$, неинвариантной относительно преобразования
версии, и нарушают четность в слабых процессах.
Фундаментальной проверкой универсальной теории явилось близкое
падение константы μ-распада с константой векторного взаимодействия
-распаде. Близкое (в пределах 5%) совпадение было, впрочем, неочевид-
м, поскольку константа β-распада могла перенормироваться из-за силь-
х взаимодействий ((n, p)-часть). Третье предположение теории заклю-
ется в том, что константа векторного взаимодей-
вия — не перенормируется.
Это предположение основывается на глубокой аналогии с электромаг-
тным взаимодействием. Известно, что электромагнитное взаимодействие
ково, что сильные взаимодействия не изменяют величины электрического
ряда. Это свойство является следствием сохранения электрического тока
бых заряженных частиц.
Из векторной части слабого взаимодействия может быть построено
ражение, аналогичное электрическому току, а предположение о со-
анении векторного тока слабого взаимодействия приводит к универ-
льности векторной константы *. Наоборот, из аксиально-векторной
сти взаимодействия не может быть получен сохраняющийся ток, поэто-
константа C_A должна перенормироваться в β-распаде. Это подтверди-
сь на опыте. Из прецизионных измерений времени жизни нейтрона,
полненных Спиваком и др. [22], было получено, что $C^A =$
$-(1{,}24 \pm 0{,}04)\, C_V$.

Вообще говоря, перенормируемость C_A-константы в β-распаде ставит
д сомнение однозначность выбора $A - V$-взаимодействия из опытов
урги и др. [20] по распаду поляризованного нейтрона, поскольку в
инципе из-за сильного взаимодействия C_A-константа могла изменить
ак. Однако из знака спиральности позитронов [23] при μ^+-распаде сле-
ует, что в μ-распаде, где сильных взаимодействий нет, A- и V-константы
меют разные знаки.

---

* Впервые на это было обращено внимание Герштейном и Зельдовичем [21].

5. Преобразования симметрии. Временна́я четность

До сих пор мы рассматривали следствия, вытекающие из нарушев пространственной четности в слабых взаимодействиях. Теперь перей к экспериментальной проверке свойств других преобразований симметр зарядового сопряжения — зарядовой четности и инверсии времени временно́й четности.

Уже из опыта Ву и др. [2] следовало, что наряду с нарушением п странственной четности нарушается также и зарядовая четность [2 Что же касается временно́й четности, то для доказательства ее сохранен необходимо было показать, что константы слабого взаимодействия д ствительны *. Таким образом проверка сохранения временно́й четнос может быть получена в таких опытах, которые зависят от комбинац

$$N_4 = N_5 = 2\delta_{jj'} \sqrt{\frac{j}{j+1}}\, \operatorname{Im} C_V C_A^{*} M_F M_{GT},$$

содержащей мнимую часть констант. Степень нарушения времени четности удобно характеризовать величиной фазы между A- и V- конст тами

$$C_V = G_V; \quad C_A = G_A e^{i\varphi}.$$

Согласно (2) в опытах, содержащих комбинации N_4 или N_5, долж измеряться три вектора.

а) Триада $\mathbf{I}_0$, $\mathbf{I}_f$ и $\mathbf{P}_я$ — направление поляризации ядра до и пос β-распада и направление импульса электрона. Эта комбинация изучала при измерении β — γ-угловой корреляции при распаде поляризованн ядер. Из опытов с поляризованными ядрами Mn^{52} [26] было получе

$$135° < \varphi < 250°$$

б) Триада $\mathbf{I}_0$, $\mathbf{P}_e$ и $\mathbf{P}_я$. Бурги и др. [20], регистрируя электроны протоны отдачи под прямым углом друг к другу при распаде поляризова ного нейтрона, получили независимость числа совпадений от направл ния поляризации нейтрона, откуда следовало, что

$$\varphi = (180 \pm 8)°.$$

в) Сохранение временно́й четности может быть проведено также п сравнении действительной части отношения констант с их модулем, ес известен фермиевский ядерный матричный элемент. В самом деле, де ствительная часть констант может быть определена, например, из угл вого распределения электронов при β-распаде ориентированных ядер [

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{-\lambda_{jj'} |C_A|^2 M_{GT}^2 - 2\delta_{jj'} \sqrt{\frac{j}{j+1}}\, \operatorname{Re} C_V C_A M_F \cdot M_{GT}}{|C_V|^2 M_F^2 + |C_A|^2 M_{GT}^2} =$$

$$= |C_V|^2 M_F^2 \frac{-\lambda_{jj'} |X|^2 - 2\delta_{jj'} \sqrt{\frac{j}{j+1}}\, \operatorname{Re} X}{1 + |X|^2},$$

а модуль — из полной вероятности β-перехода:

$$N_0 = |C_V|^2 M_F^2 (1 + |X|^2).$$

---

* Еще до экспериментального обнаружения нарушения пространственной ч ности в β-распаде Ландау [3] предположил, что все взаимодействия инвариантны носительно комбинированной инверсии, т. е. одновременного преобразования инв сии и зарядового сопряжения. Как следует из теоремы Паули — Людерса [25], сох нение комбинированной четности эквивалентно сохранению временно́й четности.

Отсюда, зная $M_F (C_V = G;\ G = (1{,}40 \pm 0{,}01)$ эрг см$^{-2}$; G — константа ниверсального слабого взаимодействия четырех фермионов — получена з величин ft позитронного распада кислорода O^{14} ($O^+ \to O^+$-переход)), ожно найти

$$|X|^2 - (\mathrm{Re}\,X)^2 = (\mathrm{Im}\,X)^2 = \left(\mathrm{Im}\,\frac{C_A}{C_V}\,\frac{M_{GT}^*}{M_F^*}\right)^2.$$

Фермиевский матричный элемент может быть вычислен для переходов в легких ядрах, при которых изотопический спин не меняется. Примером таких ядер могут служить Al^{24}, P^{28}, Cl^{32} и Sc^{40}. Очень важно было бы изучить в этих случаях $\beta - \gamma$-корреляцию с измерением круговой поляризации γ-квантов (N_1/N_0-комбинация) и уточнить величины ft (комбинация N_0).

В случае нейтрона, где матричные элементы известны, комбинация N_1/N_0 была получена в опыте Бурги и др. [20], а N_0 — по измерению времени жизни нейтрона — Спиваком и др. [22]. Из этих данных следует:

$$\varphi = (177 \pm 6)^\circ.$$

г) При точном вычислении формы β-спектра, поляризации электронов и других явлений в более высоких порядках разложения появляются члены, зависящие от мнимой части констант. Таким образом при исследовании аномалий в форме β-спектра и поляризации электронов в некоторых случаях можно судить о временно́й четности. Примером этому является β-распад Bi^{210} (RaE). Из измерения формы β-спектра следует, что $\varphi = (180 \pm 7)^\circ$, а из величины отклонения поляризации электронов от v/c — $\varphi = (178{,}5 \pm 2{,}5)^\circ$. Более подробно этот случай мы рассмотрим ниже.

II. Эффекты, возникающие в следующих порядках приближения при более точном рассмотрении β-взаимодействия

К концу 1958 г. все основные выводы современной теории β-распада были подтверждены экспериментально. Однако в большинстве своем опыты носили качественный характер, а некоторые важнейшие опыты, позволившие определить правильные варианты (направления) теории, и вовсе давали ответ типа «да — нет». Следующий этап проверки теории, естественно, должен быть количественным.

Основные выводы теории β-распада заключаются в следующем:

1) в разрешенных переходах форма β-спектра — фермиевская;
2) электроны имеют полную поляризацию, равную v/c;
3) нейтрино-двухкомпонентно (A- и V-варианты);
4) векторная константа не перенормируется;
5) временна́я четность сохраняется.

А если с увеличением точности измерения окажется, что в некоторых случаях, скажем, форма β-спектра в разрешенных переходах отличается от фермиевской или поляризация электронов за пределами ошибок не будет равной v/c? Означает ли это, что теория не верна? Не обязательно, не во всех случаях. Более того, в некоторых случаях скорее ненаблюдение таких отклонений, чем факт аномалий, будет противоречить теории. Дело в том, что до сих пор мы рассматривали выводы теории качественно, так сказать, в первом приближении; если же вычисления производить более точно, учитывая малые, но принципиальные эффекты, то внутренняя логика теории приведет к появлению некоторого отклонения от «нормы» и наблюдение таких «аномалий» может явиться следующим важным этапом подтверждения теории.

1. Слабый магнетизм Гелл-Мана [27]

Как мы уже говорили, аналогия векторной части слабого взаимодействия с электромагнитным взаимодействием оказалась весьма плодотворной. Распространяя эту аналогию дальше, можно записать выражения для β-взаимодействия по типу электромагнитного взаимодействия тока с полем. Особенно интересным оказалось применение этой идеи при вычислении членов первого порядка β-взаимодействия. К примеру, в случае β-перехода $1^+ \to 0^+$ по правилам отбора разрешенным является аксиально-векторный вариант взаимодействия. Однако мы можем включить сюда также и векторное взаимодействие в следующем, разрешенном правилами отбора, порядке.

Таким векторным взаимодействием по аналогии с электромагнитным взаимодействием является магнитное дипольное взаимодействие:

$$-\frac{\mu e}{2M}[\nabla\times \mathrm{A}]_z \to -\frac{\mu G}{2M}[\nabla\times(e^+\alpha(1+\gamma_5)\nu)]^z,$$

где μ — магнитный момент перехода.

Подобно тому, как взаимодействие электрических зарядов приводит к появлению магнитного поля, в разрешенном аксиально-векторном β-взаимодействии появляется векторная часть взаимодействия, которая может быть названа слабым магнетизмом.

Учет слабого магнетизма приводит, например, к отклонению формы β-спектра от фермиевской на множитель

$$\left(1+\frac{8}{3}aE\right).$$

Матричный элемент в поправочном коэффициенте a может быть вычислен из матричного элемента магнитного γ-перехода в изобарном ядре, если переход происходит между уровнями с теми же значениями изотопических спинов и четностей, что и при γ-переходе. Таким образом,

$$|a| = \frac{1}{E_\gamma}\left[\frac{{}^3/_4\cdot 137\cdot \Gamma_\gamma}{E_\gamma}\,\frac{ft}{(ft)_{\mathrm{O}^{14}}}\right]^{1/2}$$

(Γ_γ и E_γ — ширина и энергия γ-перехода; E — энергия β-электронов).

Знак коэффициента может быть получен из соотношения

$$a \sim \frac{\mu_p-\mu_n}{2{,}4M} \sim +\frac{2}{M}$$

(μ_p и μ_n — магнитные моменты протона и нейтрона).

Экспериментальной проверки этих выводов по полной программе, т. е. измерения формы β-спектра и одновременно измерения вероятности соответствующего γ-перехода, мы не имеем.

Для предлагаемой Гелл-Маном триады $\mathrm{N}^{12} \to \mathrm{C}^{12} \to \mathrm{B}^{12}$ имеются данные для ширины γ-перехода, но нет данных по форме β-спектров.

Даниель [28] нашел отклонение от разрешенной формы β-спектра в $P^{32} \sim 10\%$ около границы спектра. Однако знак и величина отклонения $\left(a_{\text{эксп}} \sim -\frac{20}{M}\right)$ не согласуется с указанной выше оценкой (см. ниже).

Слабый магнетизм сказывается также и на β — γ-угловой корреляции, где он приводит к появлению анизотропии даже в разрешенных переходах.

Боем и др. [29] наблюдали β — γ-асимметрию ($a_{\text{эксп}} = +0{,}94 \pm 0{,}28\%$) при распаде F^{20}. Оценка эффекта слабого магнетизма дает $a \sim +0{,}45\%$.

Следует сказать, однако, что во всех известных до сих пор случаях наблюденные отклонения могли явиться результатом побочных эффектов (движения нуклонов в ядре, аксиально-векторного взаимодействия более высокого порядка и т. д.). Поэтому вопрос об экспериментальном подтверждении слабого магнетизма следует считать открытым.

2. Отклонение формы β-спектра от фермиевской и отклонение поляризации электронов от v/c

RaE. Наиболее достоверный и убедительный случай отклонения поляризации электронов от v/c при β-распаде был наблюден в RaE. По измерениям, выполненным несколькими группами [30—33], поляризация электронов RaE оказалась равной $\sim -0{,}7\ v/c$.

Хотя β-активный элемент RaE принадлежит к кулоновским переходам первого запрещения ($1^- \to 0^+$), он имеет β-спектр, существенно отличный по форме от фермиевского, характерного для всех остальных известных разрешенных переходов и кулоновских переходов первого запрещения.

Ямада [34] и другие [35] нашли удовлетворительное объяснение этому явлению, рассмотрев изменение волновой функции электрона в поле ядра. Ими было показано, что при некоторых значениях матричных элементов интерференция в выражении для вероятности β-распада может привести к взаимному сокращению главных членов, слабо зависящих от энергии, так что члены более высокого порядка разложения, сильно зависящие от энергии, начинают играть большую роль, что позволяет теоретически получить экспериментально наблюдаемую форму β-спектра.

Льюис [36], а также Фуджита и др. [37] обратили внимание на то, что в этом случае форма β-спектра чувствительна к возможному несохранению временно́й четности, причем эта чувствительность столь велика, что экспериментальную форму спектра можно объяснить только при очень малой степени нарушения временно́й четности.

Гешкенбейн, Немировская и Рудик [38] и др. [39] в рамках теории Ямада и др. показали, что в случае согласования формы спектра с экспериментальной поляризацией электронов действительно должна отличаться от v/c и лежит в узком интервале, включающем экспериментально измеренные значения.

Таким образом, обнаружение отклонения поляризации β-электронов от v/c имеет свое объяснение в теории, которая единым образом объясняет также аномалию в форме β-спектра. Близкое же совпадение экспериментальных и теоретических величин для поляризации электронов RaE является сильнейшим аргументом в пользу достоверности теории Ямада и др., а следовательно, и выводов Льюиса и др., о сохранении временно́й четности с большой точностью.

Гешкенбейн и др. [38] учли влияние возможного нарушения временно́й четности на поляризацию электронов, поэтому при измерении поляризации в зависимости от энергии электронов в принципе возможно получить более точную оценку степени нарушения временно́й четности.

Из данных, полученных группой ИТЭФ [40] по зависимости поляризации электронов RaE от энергии, следует, что временна́я четность должна сохраняться с большой точностью:

$$\varphi = (178 \pm 2{,}5)^\circ.$$

P^{32}. Недавно группой Спивака [41] были осуществлены точные измерения поляризации электронов в случае ряда элементов и найдены небольшие отклонения поляризации от v/c. Наиболее серьезное значение имело отклонение поляризации электронов от v/c в P^{32}, поскольку в этом случае β-переход — разрешенный.

Гешкенбейном и Рудиком [42] было найдено убедительное объяснение этому факту. Как мы уже отмечали выше, в связи со слабым магнетизмом, форма β-спектра P^{32} несколько отличается от фермиевской, причем величина ft у P^{32} велика. Это означает, что гамов-теллеровский матричный элемент (переход $1^+ \to 0^+$) необычно мал для разрешенного перехода, и поэтому в вероятности перехода должны играть заметную роль члены более высокого порядка, разрешенные правилами отбора. Такими членами являются член векторного взаимодействия (слабый магнетизм) и член второго запрета гамов-теллеровского взаимодействия.

В качестве главного дополнительного члена был рассмотрен член второго запрета. В случае P^{32} в [42] были получены идентичные формулы как для формы β-спектра, так и для поляризации электронов:

$$C(E) = \left(1 + \frac{a}{E}\right);$$
$$\sigma(E) = -\left(1 - \frac{a}{E}\right)\frac{v}{c}. \qquad (4)$$

Из отклонения формы β-спектра от разрешений следует, что $a = 0{,}1$. Отсюда следует, что электроны с энергией 340 keV должны иметь поляризацию, равную $-0{,}94\ v/c$, что совпадает с измеренной Спиваком и др. [41] величиной $\sigma_{\text{эксп}} = -(0{,}94 \pm 0{,}04)\ v/c$.

Формулы (4) имеют принципиальное значение, поскольку связывают отклонения в форме β-спектра с отклонением в поляризации электронов. Несомненно, что качественно такая связь сохраняется не только в разрешенных переходах, но и в общем случае произвольных переходов.

Au^{198}. Отклонения поляризации электронов малой энергии (~ 100 keV) в золоте были наблюдены несколькими группами экспериментаторов * уже очень давно; с другой стороны, в целом ряде работ [8, 45] было показано, что при энергиях ~ 400 keV поляризация электронов полная.

Можно было склоняться к тому, что имеет место противоречие экспериментальных результатов. Алиханов и др. [46] провели измерения поляризации электронов при разных энергиях и показали как абсолютными, так и относительными измерениями (по отношению к поляризации электронов Tu^{170}), что при энергиях > 300 keV поляризация действительно полная $(-0{,}99 \pm 0{,}03\ v/c)$, а при энергии 100 keV составляет $(-0{,}83 \pm 0{,}05)\,v/c$.

Однако, как следует из измерений [47], форма β-спектра отклоняется от фермиевской именно в области малых энергий (< 250 keV) и соответствует фермиевской для больших энергий. Отсюда становится понятным, по крайней мере качественно, отклонение поляризации электронов Au^{198} от v/c в области малых энергий.

3. Равенство констант в различных процессах слабого взаимодействия

Прежде всего мы должны определить, какой смысл вкладывается в равенство констант (скажем $C_A = C_V$) в универсальной теории взаимодействия четырех фермионов. Тот факт, что константа аксиально-векторного взаимодействия перенормируется в результате сильных взаимодействий, означает, что равенство констант мы должны понимать как равенство «голых» зарядов, не возмущенных никакими взаимодействиями.

Гипотеза о сохранении тока векторной части слабого взаимодействия, приводящая к неперенормируемости фермиевской константы в сильных взаимодействиях, еще не означает, что константа C_V останется неизменной в результате электромагнитного или слабого взаимодействия. Таким образом, при сравнении константы C_V β-взаимодействия с константой μ-распада в величины констант должны быть внесены радиационные поправки как по электромагнитному, так и по слабому взаимодействиям. Радиационные поправки первого порядка по электромагнитному взаимодействию к константам μ-распада и β-распада были получены Киношита и Сирлингом [48] и Берманом [49].

В μ-распаде поправка приводит к увеличению времени жизни μ-мезона на 0,4%.

---

* Работы А. И. Алиханова, Г. П. Елисеева и В. А. Любимова, а также [43, 44].

Что же касается β-распада, то в этом случае радиационная поправка содержит расходимость. Величина радиационной поправки не может быть вычислена точно и включает параметр обрезания. Если параметр обрезания равен массе нуклона, радиационная поправка приводит к уменьшению времени жизни O^{14} на 1,7%. Отсюда следует, что $G = 1{,}40 \pm \pm 0{,}01$ эрг см$^{-2}$, и скорректированное время жизни μ-мезона $\tau_\mu = (2{,}31 \pm 0{,}05)$ мксек. По последним измерениям, выполненным Лунби и др. [50], $\tau_{\mu_{\text{эксп}}} = (2{,}215 \pm 0{,}017)$ мксек. Таким образом, имеется некоторое расхождение ($\sim 5\%$) между константами в μ-распаде и β-взаимодействии *.

Но, как мы уже говорили, помимо электромагнитных поправок к величинам констант слабого взаимодействия должны быть учтены также радиационные поправки по слабому взаимодействию. Для оценки таких поправок нам надо прежде остановиться на структуре слабых взаимодействий.

III. Структура слабого взаимодействия. Пределы применимости универсальной теории взаимодействия четырех фермионов

Как мы говорили, универсальное взаимодействие имеет вид:

$$G\,(\overline{A}\gamma_\mu(1+\gamma_5)\,B)\,(\overline{C}\gamma_\mu(1+\gamma_5)\,D), \tag{5}$$

справедливость которого подтверждена многочисленными экспериментами. Спрашивается, является ли эта форма точным выражением слабых взаимодействий или же она является приближенной, справедливой только для малых энергий?

В настоящее время имеются два направления описания слабых взаимодействий, к рассмотрению которых мы перейдем.

1. Взаимодействие фермионов через промежуточный векторный бозон

Аналогия слабого взаимодействия с электродинамикой и в данном случае может помочь нам написать в более общем виде выражение для взаимодействия четырех фермионов. В электродинамике взаимодействие осуществляется путем испускания и поглощения γ-квантов заряженными частицами. Подобным путем мы можем представить и слабое взаимодействие, когда пара фермионов — ток — испускают квант слабого взаимодействия, который потом распадается на любую из пар фермионов: $(\overline{p}n)$, $(\overline{\nu}e)$, $(\overline{\nu}\mu)$ или $(\overline{\Lambda^0}p)$. Взаимодействие такого типа изображено на рис. 1.

Обычно квант взаимодействия принимают заряженным — векторный бозон. Как нетрудно видеть, масса его должна быть велика. В противном случае при взаимодействии с фермионами бозон испытывал бы отдачу, и при малых энергиях мы не имели бы вида взаимодействия фермионов [5], подтвержденного экспериментально. Поскольку слабое взаимодействие четырех фермионов в таком представлении происходит в два этапа — рождение векторного бозона и его распад, то между константой взаимодействия векторного бозона с фермионным током и константой слабого взаимодействия существует связь типа

$$\frac{4\pi g^2}{M_0^2} = G, \tag{6}$$

где M_0 — масса векторного бозона; g безразмерна, а G имеет размерность M^{-2} ($\hbar = c = 1$). Хотя такое представление и очень привлекательно в неизмененном виде, оно противоречит эксперименту.

---

* По-видимому, полученное расхождение не может быть объяснено некорректностью в вычислении радиационной поправки в β-распаде, поскольку увеличение параметра обрезания приводит к еще большему расхождению в константах.

Действительно, если взаимодействие осуществляется через векторный бозон, то оказывается возможным безнейтринный распад μ-мезона (рис. 2). Нейтрино и антинейтрино аннигилируют, а бозон испускает γ-квант. Вероятность такого процесса может быть вычислена и составляет 10^{-4} от обычного μ-распада. Однако экспериментально установлено [51], что вероятность распада μ-мезона на электрон и γ-квант меньше 10^{-6} от нормального.

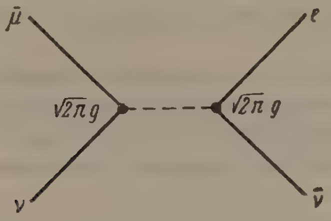


Рис. 1. Диаграмма $\mu \to e+\nu+$ $+\bar{\nu}$-распада, осуществляемого через векторный бозон

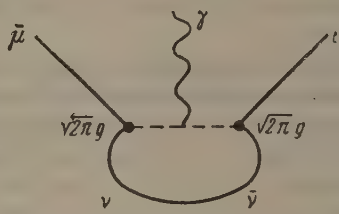


Рис. 2. Диаграмма $\mu \to e +$ $+\gamma$-распада

Понтекорво [52] высказал гипотезу, что нейтрино, которое участвует во взаимодействиях в паре с μ-мезоном, не эквивалентно электронному нейтрино. В этом случае аннигиляция ν_μ и $\bar{\nu}_e$ невозможна во взаимодействии, изображенном на рис. 2, и $\mu \to e + \gamma$-распад оказывается запрещенным. Таким образом, взаимодействие через промежуточный бозон оказывается возможным. Гипотеза Понтекорво не противоречит ни универсальной теории слабого взаимодействия, ни эксперименту; однако, если спиральности ν_μ и ν_e окажутся одинаковыми, экспериментальная проверка этой гипотезы очень трудна.

В некоторых работах [53] высказывается мысль, что аналогия слабого взаимодействия с электромагнитным не случайна и имеет физическое основание, заключающееся в том, что константа векторного бозона, посредством которого осуществляется слабое взаимодействие, в точности равна заряду электромагнитного взаимодействия: e^2 ($e^2 = \frac{1}{137}$ — безразмерна). Из уравнения (6) следует, что в этом случае масса векторного бозона должна быть примерно в 100 раз больше массы нуклона.

2. Непосредственное взаимодействие четырех [фермионов

С другой стороны можно принять, что четыре фермиона непосредственно взаимодействуют друг с другом (рис. 3) и что гамильтониан взаимодействия (5) точно описывает это взаимодействие. Возникает вопрос: сохраняется ли такой вид взаимодействия при переходе к большим энергиям, а если нет, то до каких энергий он справедлив?

Известно, что слабые взаимодействия более высоких порядков должны быть пропорциональны энергии в некоторой степени, определяемой порядком взаимодействия. Это видно из соображений размерности, поскольку константа G, по которой происходит разложение, имеет размерность M^{-2}. Отсюда следует очень важный принципиальный вывод, что радиационные поправки по слабому взаимодействию будут расходящимися. Как бы ни была мала по величине константа слабого взаимодействия G, в виртуальных процессах, в которых участвуют только слабовзаимодействующие частицы. возможны любые большие энергии (например, в ($\mu\bar{\nu}$) ($e\bar{\nu}$)-взаимодействии), так что параметр разложения окажется больше единицы. Это означает [54], что энергия взаимодействия должна быть ограничена так, чтобы по крайней мере $G\Lambda^2$ было меньше единицы (Λ — параметр обрезания). Таким образом, вид взаимодействия (5) не является точным и справедлив только в области энергий, меньших Λ.

Некоторые эксперименты позволяют установить верхний предел применимости теории слабых взаимодействий; в частности, он может быть получен из $\mu \to e + \gamma$-распада ($\Lambda \lesssim 50$ BeV) и из разницы констант β-взаимодействия и μ-распада, которую мы уже обсуждали выше. Если допустить, что эта разница обусловлена радиационными поправками по слабому взаимодействию в μ-распаде (в β-распаде поправки малы), то, по вычислениям Иоффе:

$$\frac{C^2_{Vp}}{C^2_{V\mu}} = 1 - 2\sqrt{2}G\cdot\Lambda^2/\pi^2,$$

откуда получаем верхнюю оценку для предела обрезания Λ:

$$\Lambda \lesssim 120\,\mathrm{BeV}.$$

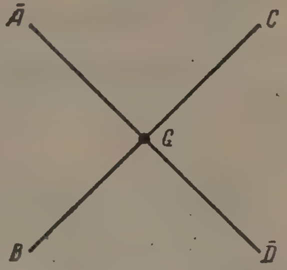


Рис. 3. Диаграмма точечного взаимодействия четырех фермионов

Заметим, что эта оценка сохраняется и в том случае, когда существуют два различных нейтрино — электронное и мюонное. Поэтому уточнение совпадения констант β- и μ-распадов могло бы позволить исключить гипотезу тяжелого (с массой $\sim 100\,M$) векторного мезона.

В заключение автор выражает признательность А. И. Алиханову, высказавшему ряд замечаний, и Б. Л. Иоффе за обсуждение некоторых вопросов.

Цитированная литература

1. Lee P. D., Yang C. N., Phys. Rev., **104**, 254 (1956).
2. Wu C. S., Ambler E., Hayward R. W., Hoppes D. D., Hudson R. P., Phys. Rev., **105**, **1413** (1957).
3. Ландау Л. Д., Ж. эксперим. и теор. физ., 32, 405 (1957); то же, 32, 407 (1957).
4. Frauenfelder H., Bobone R., van Goeler E., Levine N., Levis H. R., Peackock R. N., Rossi A., De Pasquali G., Phys. Rev., **106**, 386 (1957).
5. Алиханов А. И., Елисеев Г. П., Любимов В. А., Эршлер Б. В., Ж. эксперим. и теор. физ., **32**, 1344 (1957).
6. Вишневский М. Е., Григорьев В. К., Ергаков В. А., Никитин С. Я., Пушкин Е. В., Требуховский Ю. В., Nucl. Phys., 4, 271 (1957).
7. Deutsch M., Gittelman B., Bauer R. W., Grodzins L., Sunyar A. W., Phys. Rev., **107**, 1733 (1957).
8. Алиханов А. И., Елисеев Г. П., Любимов В. А., Ж. эксперим. и теор. физ., **34**, 1047 (1958).
9. Иоффе Б. Л., Любимов В. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 34, 1321 (1958).
10. Salam A., Nuovo cimento, 5, 299 (1957).
11. Lee P. D., Yang C. N., Phys. Rev., **105**, 1671 (1957).
12. Weyl H., Z. Phys., 56, 330 (1929).
13. Goldhaber M., Grodzins L., Sunyar A. W., Phys. Rev., 109, 1015 (1958).
14. Herrmannsfeld W. B., Maxson D. R., Stähelin P., Allen J. S., Phys. Rev., **107**, 641 (1957); Burman R. L., Stähelin P., Allen J. S., Phys. Rev. Letters, **1**, 61 (1958).
15. Бургов Н. А., Терехов Ю. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 35, 932 (1958).
16. Lauterjung K. H., Schimmer B., Maier-Leibnitz H. Доклад на 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, 15 /p/ 2181, 1958; Proc. of the CERN Conference on High Energy Physics, 1958, доклад M. Goldhaber.
17. Reinis F., Cowan C., Phys. Rev., **113**, 273 (1959).
18. Feynman R. P., Gell-Mann M., Phys. Rev., **109**, 193 (1958).
19. Marschak R. E., Sudarshan E. C., Proc. of Padua — Venice Conference on Mesons and New Discovered Particles. 1957.
20. Burgy M., Krohn W., Novey T., Ringo C., Telegdi V., Phys. Rev., **110**, 1214 (1958).
21. Герштейн С. С., Зельдович Я. Б., Ж. эксперим. и теор. физ., 29, 698 (1955).

22. Сосновский А. Н., Спивак П. Е., Прокофьев Ю. А., Кужиков И. Е., Добрынин Ю. П., Proc. of the CERN Conference on Hig Energy Physics, 1958. Доклад M. Goldhaber.
23. Anderson H., Proc. of the CERN Conference on High Energy Physics, 1958, Доклад M. Goldhaber.
24. Иоффе Б. Л., Окунь Л. Б., Рудик А. П., Ж. эксперим. и теор. физ. **32**, 396 (1957).
25. Lüders G., Kgl. danske vid. selskab Mat.-fys. medd, **28**, № 5 (1954); Paul W., Сб.: Niels Bohr and the Development of Physics.— London, 1955.
26. Ambler E., Hayward R. W., Hoppes D. D., Hudson R. P. Proc. Rehovath Conference, 1957. Доклад C. S. Wu.
27. Gell-Mann M., Phys. Rev., **111**, 362 (1958).
28. Daniel H., Nucl. Phys., **8**, 191 (1958).
29. Bohemn F., Soergel V., Stech B., Phys. Rev. Letters, **1**, 77 (1958).
30. Алиханов А. И., Елисеев Г. П., Любимов В. А., Ж. эксперим и теор. физ., **35**, 1061 (1958).
31. Geiger J., Ewan G., Graham R., MacKenzie D., Phys. Rev. **112**, 1684 (1958).
32. Bühring W., Heintze, J. Phys. Rev. Letters, **1**, 176 (1958).
33. Wegener H., Bienlein H., v. Issendorff H., Phys. Rev. Letters **1**, 460 (1958).
34. Jamada M., Progr. Theor. Phys., **10**, 252 (1953);
35. Plassmann E. A., Langer L. M., Phys. Rev., **96**, 1593 (1954); Takebe H., Nakamura S., Taketani M., Progr. Theor. Phys., **14**, 31 (1955).
36. Lewis R., Phys. Rev., **108**, 905 (1957).
37. Fujita J., Jamada M., Matumoto Z., Nakamura S., Phys. Rev., **108**, 1104 (1957).
38. Гешкенбейн Б. В., Рудик А. Б., Немировская С. А. Ж. эксперим. и теор. физ., **36**, 517 (1959).
39. Bincer A., Church E., Weneser J., Phys. Rev. Letters, **1**, 95 (1958) Wegener H., Z. Phys., **154**, 553 (1959).
40. Алиханов А. И., Елисеев Г. П., Любимов В. А., Nucl. Phys. **13**, 541 (1959).
41. Микаэлян Л. А., Спивак П. Е., Ж. эксперим. и теор. физ., **37**, 116 (1959).
42. Гешкенбейн Б. В., Рудик А. П., Ж. эксперим. и теор. физ. **38**, 189 (1960).
43. Вишневский М. Е., Никитин С. Я. Пушкин Е. В., Всесоюзная конференция по ядерным реакциям при малых и средних энергиях.— Москва 1957.
44. Turner J. E., Gard G. A., Cavanagh, P. E., Paper S1, Bulletin o Conference on Weak Interactions.— Catlinburg, Tennessie, 1957.
45. Benczer-Koller N., Schwarzshild A., Vise J. B., Wu C. S. Proc. Rehovath Conference, 1957. Доклад C. S. Wu.
46. Алиханов А. М., Елисеев Г. П., Любимов В. А., Ж. эксперим и теор. физ., **39**, 587 (1960).
47. Steffen R. M., Proc. Rehovath Conference, 1957.
48. Kinoshita T., Sirlin A., Phys. Rev., **113**, 1652 (1958).
49. Berman S., Phys. Rev., **112**, 267 (1958).
50. Fischer J., Leontic B., Lundby A., Mennier R., Stroo J. P., Phys. Rev. Letters, **3**, 349 (1959).
51. O' Kiefe T., Rigby M., Wormald J., Proc. Phys. Soc., **73**, 951 (1959)
52. Понтекорво Б., Ж. эксперим. и теор. физ., **37**, 1751 (1959).
53. Salam A., Ward J. C., Nuovo cimento, **11**, 568 (1959).
54. Иоффе Б. Л., Доклад на X Всесоюзном совещании по ядерной спектроскопии.— М., январь, 1960.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. А. БАРАНОВ, А. Г. ЗЕЛЕНКОВ и В. М. КУЛАКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ α-ИЗЛУЧЕНИЯ U^{234} И U^{235}

Целью настоящей работы являлось исследование тонкой структуры спектра изотопов U^{234} и U^{235} при помощи большого магнитного спектро-афа с двойной фокусировкой [1, 2]. Трудность этих исследований об-уловлена большой величиной периода полураспада U^{235} ($7{,}1 \times 10^8$) лет сложностью спектра α-излучения. Поэтому получение подробных све-ний об α-распаде указанных изотопов возможно лишь при использова-и прибора с большой светосилой и относительно высоким разрешением.

В качестве источника служила мишень урана, обогащенного изото-м-235, полученная путем испарения в вакууме. Толщина слоя состав-ла ~ 10 мкг см$^{-2}$. При эффективной площади источника $3 \div 5$ см^2 паратурная полуширина линий не превышала, соответственно, $\div$ 7 keV. Для исследования относительно широкой области спектра 650 keV) потребовалось несколько экспозиций общей продолжитель-стью около 700 час. Энергетическая градуировка спектрографа произ-дилась, как обычно [1, 2], путем измерения значений магнитного поля зазоре и координат, соответствующих различным положениям на фо-льной поверхности одной и той же группы α-частиц. Указанная градуи-овка, вообще говоря, может оказаться различной для разных диапазонов ергии вследствие зависимости топографии магнитного поля от величины оля в зазоре. Поэтому градуировка была проведена по трем моноэнергети-еским группам α-частиц с различной энергией: 6110 keV (Cm^{242}), 5495 keV u^{238}) и 4768 keV (U^{234}). Результаты измерений позволяют утверждать, то градуировка прибора по энергии с точностью ~ 1 keV сохраняется по-тоянной в диапазоне энергий от 4650 до 6400 keV и определяется следую-щим выражением:

$$E = E_0(1 + 2{,}28_5\cdot 10^{-4}\, x + 0{,}2_2\cdot 10^{-7}\, x^2),$$

де E_0 — энергия частиц, движущихся по центральной орбите, а x — рас-тояние в мм, отсчитываемое вдоль фотопластинок от точки пересечения окальной поверхности с окружностью радиуса ϱ_0.

Указанное выше постоянство градуировки в относительно широкой бласти энергий позволяет предположить, что она остается справедливой в энергетическом диапазоне, изучавшемся в настоящей работе: $4150 \div 4800$ keV.

В качестве эталона использовалась группа α-частиц U^{234}, соответствую-щая переходу в основное состояние Th^{230} ($E_\alpha = 4768$ keV). В спектре -излучения U^{234} (рис. 1 и табл. 1) обнаружены три известные группы, соответствующие переходам на вращательные уровни Th^{230} (0^+, 2^+ и 4^+). з них переход на уровень 4^+ при помощи магнитного спектрогра-фа обнаружен впервые. Значения энергий и относительных интенсив-остей указанных групп хорошо согласуются с результатами других работ 3—6].

Результаты исследования тонкой структуры α-распада U^{235} представ-лены на рис. 1—3 и в табл. 2. Нами обнаружено 13 групп α-частиц. По-

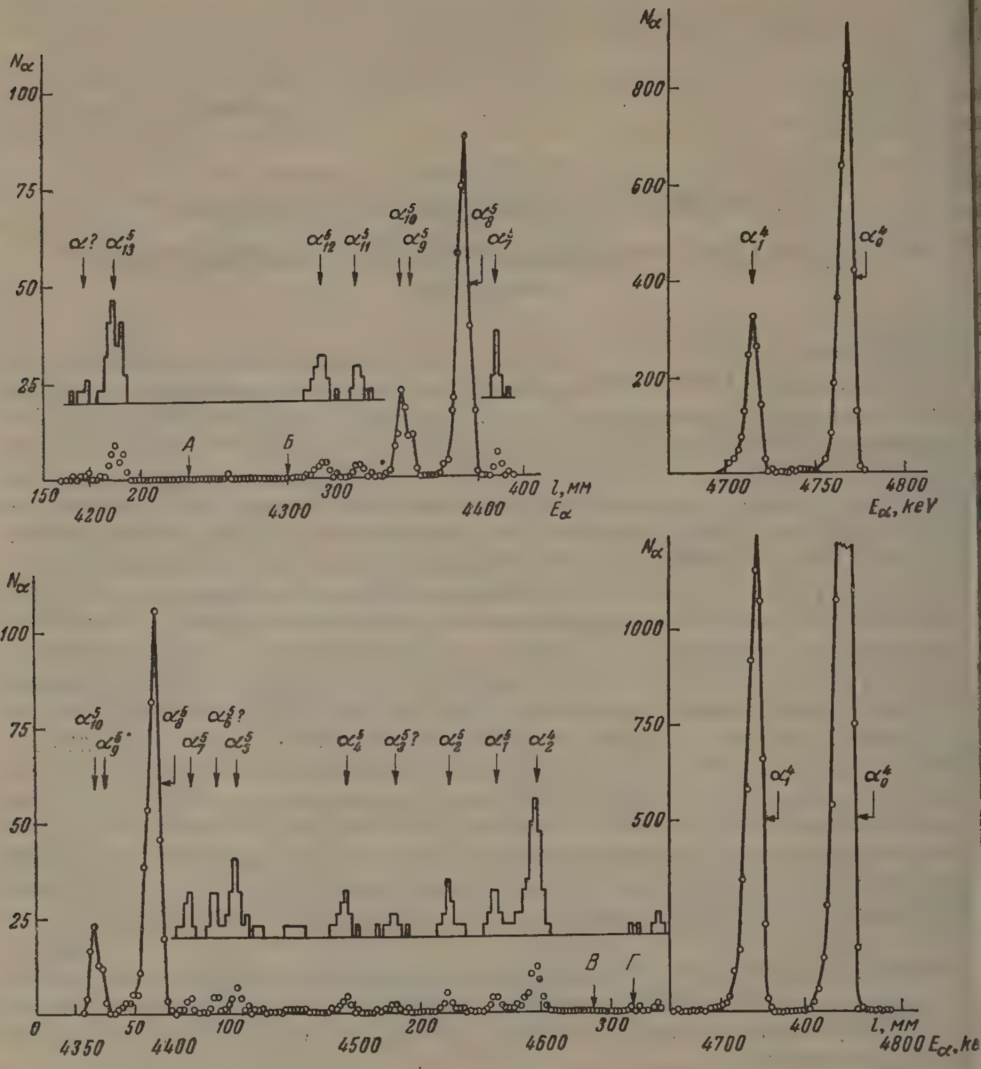


Рис. 1. Спектр α-частиц U^{234} и U^{235}. N_α — число α-частиц; l — координата фот
пластинки в мм. Группы α-частиц, имеющие верхние индексы 4 и 5 (α_i^4, α_k^5), соо
ветственно, принадлежат спектрам U^{234} и U^{235}. Счет треков на фотопластинках пр
изводился через 0,3 мм (поле зрения микроскопа 0,3 мм), кроме интервалов *АБ*
ВГ (последние были просмотрены через 1 мм). Спектр, приведенный на нижне
рисунке, снят одновременно

лученные данные не противоречат результатам работ [7, 8], которые был
выполнены при помощи ионизационной камеры. Однако они существенн
расходятся как по значениям интенсивностей групп, так и по энерги
с данными работ Пилгера и др. [9—11]. Наиболее серьезное расхождени
имеет место для групп с наибольшей интенсивностью (рис. 2).

Анализ полученных данных позволяет сделать утверждение о том, чт
группы тонкой структуры α-спектра U^{235} соответствуют переходам в
уровни четырех или пяти одночастичных состояний Th^{231}. Наименьшим
коэффициентами запрета характеризуются группы α_{13}, α_8 и α_{10}. Посколь
ку основное состояние U^{235} имеет спин 7/2 и отрицательную четность [11
то естественно ожидать, что указанные группы ведут на уровни Th^2
с близкими к этим квантовыми характеристиками. Согласно предста
лениям, развитым в работах [12, 13] на основе схемы Нильссона, у Th^2

лжны проявляться уровни, соответствующие состояниям с $K = 7/2^-$ (743) $K = 5/2^-$ (752).

Если предположить, что группа α_{13}, характеризующаяся наименьшим эффициентом запрета ($m \approx 2{,}2$), соответствует благоприятному переду в состояние $7/2^-$ (743), то можно попытаться индентифицировать ровни 7, 8, 10 и 12 (рис. 3), как уровни, инадлежащие к одной вращательной лосе одночастичного состояния $5/2^-$ 52).

Таблица 1

Тонкая структура α-спектра U^{234}

α-Группа	$E_{\text{возб}}$, keV	I, %
$\alpha_0\,(0^+)$	0	72,5 ±3,0
$\alpha_1\,(2^+)$	53,5±1	27,5 ±1,5
$\alpha_2\,(4^+)$	173±2	⩽0,37 ±0,11

Аномально малое расстояние между ровнями 7 и 8 можно объяснить наличием льного «взаимодействия вращательных ровней» [14], принадлежащих состояниям 2^- (752) и $7/2^-$ (743), которое должно ривести к существенному сдвигу уровней 10 и 12 относительно уровня 7. Энертические интервалы между уровнями 8 ($I = 7/2$), 10 ($I = 9/2$) и ($I = 11/2$) в пределах ошибок измерений согласуются с выбором $= {}^5/_2$. Однако значение момента инерции для этого состояния сильно личается от его величины у соседних четно-четных ядер $\left(\frac{3\hbar^2}{J} \sim (49 \div 53)\ \text{keV}\right)$ и приближается к его твердотельному значению $\left(\Delta J/J_{\text{тв}} = \frac{J_{\text{неч}} - J_{\text{чч}}}{J_{\text{тв}}} \approx 60\%\right)$. Теория также предсказывает существенное увеличение мента инерции для состояния $5/2^-$ (752); оценки, произведенные по форлам из работ [15, 16] для деформации $\beta \approx 0{,}23$, дают $\Delta J/J_{\text{тв}} \approx (30 \div 50\%)$.

Таблица 2

Тонкая структура α-спектра U^{235}

Группа	Энергия α-частиц, keV *	I, % ***	Коэфф. запрета, m	α-Группа	Энергия α-частиц, keV *	I, %***	Коэфф. запрета, m
α_1	4578	1,5	$5\cdot10^3$	α_8	4394	62	5,4
α_2	4550	3	$(1\div2)\cdot10^3$	α_9	4368	(6) } 17	35
α_3 (?)	4522	<1	$\sim5\cdot10^3$	α_{10}	4362	(11) }	17
α_4	4496**	1	$(1\div2)\cdot10^3$	α_{11}	4339	1,5	80
α_5	4438	3	$(2\div3)\cdot10^2$	α_{12}	4320	3	30
α_6 (?)	4426	1,5	$\sim4\cdot10^2$	α_{13}	4214	5,5	2,2
α_7	4412	2	$\sim2\cdot10^2$				

---

* В качестве эталона была использована наиболее интенсивная группа α-частиц 34 ($E_\alpha = 4768$ keV). Погрешность в определении энергий составляет ±2keV.

** По значению энергии совпадает с α_0-группой U^{236}.

*** При оценке интенсивностей групп учтены данные трех наших опытов.

Указанное выше взаимодействие состояний приведет к тому, что ждый из уровней вращательной полосы, за исключением уровня 7, дет характеризоваться суперпозицией состояний с $K = 5/2$ и $K = 7/2$. гласно работе [17] это, вероятно, обусловит значительное увеличение тенсивностей α-переходов на уровни 8, 10 и 12. Можно ожидать, что отношение интенсивностей α-переходов будет в первом приближении исываться формулами для благоприятных переходов с $K = 7/2$. Теореческая оценка для интенсивностей переходов на уровни 7/2, 9/2 и 11/2 ет отношение 100 : 15 : 2, а экспериментальное соотношение интенсивно стей на уровни 8, 10 и 12 равно примерно 100 : 17 : 5. Интенсивность п рехода на уровень 7, как и следует ожидать, много меньше ($m \approx 2\cdot 10$

Уровни 9 и 11 можно приписать состоянию $3/2^+$ (631), поскольку coc ветствующие группы α-частиц (α_9, α_{11}) имеют относительно небольш коэффициенты запрета ($m < 100$), которые характерны для переходо

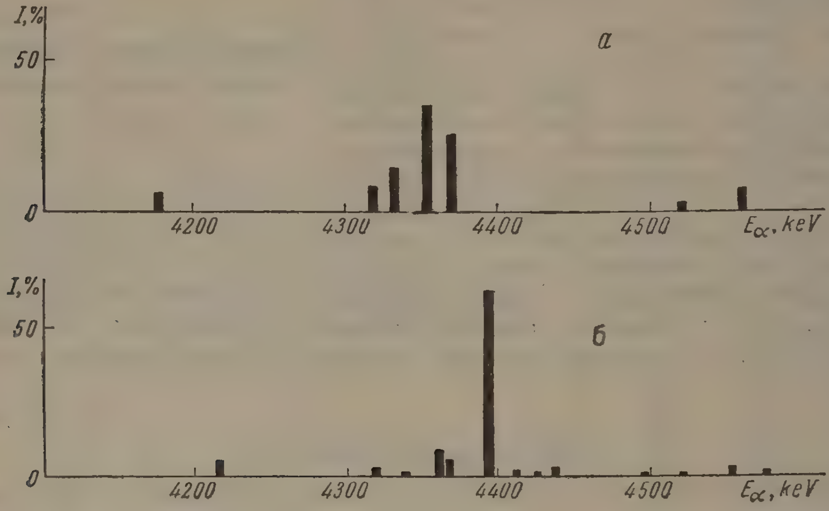


Рис. 2. Диаграммы результатов измерения спектра α-частиц U^{235}: *а* — данные работ Пилгера и др. [9—11]; *б* — наши данные

не связанных с изменением Σ-проекции спина последнего нечетно нуклона на ось ядра [17]. Величина момента инерции при указанн идентификации уровней согласуется с теоретическими оценками д $3/2^+$ ($\Delta J/J_{\text{тв}} \approx 20\%$).

Остальные уровни согласно схеме Нильссона принадлежат, по-вид мому, одночастичным состояниям $5/2^+$ (633) и $1/2^+$ (631). Переходы в ук занные состояния связаны с изменением Σ, что может объяснить бол шие коэффициенты запрета для соответствующих групп α-частиц [1 Наиболее вероятной идентификацией основного состояния следует сч тать $5/2^+$ (633) (см. [13]).

Теоретическая оценка расстояния между основным состоянием и пе вым возбужденным уровнем Th^{231} дает величину $\sim$40 keV (ср. со схем уровней U^{233}), что сильно расходится с расстоянием между уровнями и 2 ($\sim$28 keV). Однако мы не можем отрицать возможного существован группы α-частиц с энергией 4590 keV и интенсивностью $\sim$1%. Это с зано с тем, что подобная группа маскировалась бы в наших измерени группой α-частиц U^{234} с энергией 4596 keV, которая соответствует реходу на уровень 4^+ Th^{230}. Поэтому мы произвольно допустили, что блюдаемая группа α_1 идет не в основное состояние Th^{231}, а на возбужд ный уровень с энергией $\sim$14 keV. При таком допущении уровни 2 и, возможно, 5 или 6 могут быть идентифицированы как вращательн уровни основного состояния $5/2^+$ (633) со спинами 7/2, 9/2 и 11/2 (рис. 3).

Сопоставим предлагаемую схему уровней Th^{231} с данными по γ-из чению. Следует отметить, что спектр γ-лучей сложный, а разрешаю способность сцинтилляционных спектрометров — единственных при ров, при помощи которых производились исследования,— невысока. I этому результаты, полученные различными авторами [8, 18—20], су ственно противоречат друг другу. Относительно надежно установле тенсивный переход с энергией (184—188) keV (55%) и идущий с ним аскаде переход с $E_\gamma = (195—210)$ keV, а также γ-лучи с энергиями 3—146) и (105—110) keV. Из определений коэффициентов конверсии 13, 20) следует, что γ-лучи с энергиями ~185 и ~145 keV соответствуют -переходам, а лучи с энергией ~200 keV — $M1$-переходу. О переходе нергией (105 — 110) keV известно лишь то, что он должен характеризоться существенным вкладом дипольного излучения [8]. Указанные

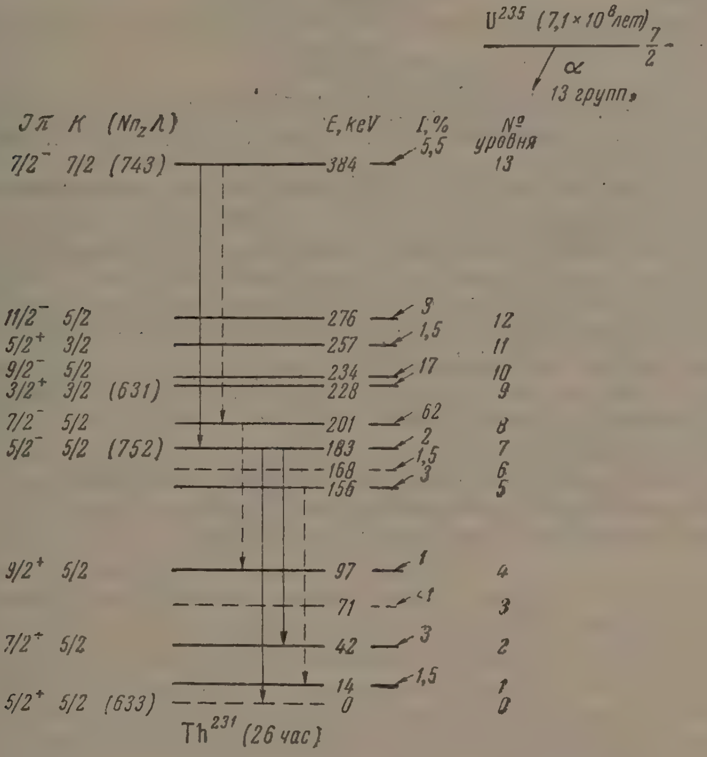

U^{235} (7,1×10⁸ лет) 7/2⁻
α
13 групп.
Jπ K (Nn_zΛ)
E, keV
I, %
№ уровня
7/2⁻ 7/2 (743) 384 5,5 13
11/2⁻ 5/2 276 3 12
5/2⁺ 3/2 257 1,5 11
9/2⁻ 5/2 234 17 10
3/2⁺ 3/2 (631) 228 9
7/2⁻ 5/2 201 62 8
5/2⁻ 5/2 (752) 183 2 7
168 1,5 6
156 3 5
9/2⁺ 5/2 97 1 4
71 <1 3
7/2⁺ 5/2 42 3 2
14 1,5 1
5/2⁺ 5/2 (633) 0 0
Th²³¹ (26 час)

Рис. 3. Предполагаемая схема энергетических уровней ядра Th^{231}

спериментальные данные о γ-лучах не противоречат предлагаемой нами хеме уровней. Отсутствие заметного перехода с уровня 13 на вращательые уровни, связанные с основным состоянием, можно объяснить тем, о они запрещены правилами отбора по асимптотическим квантовым ислам. Электрические дипольные переходы с энергиями ~185 и ~145 keV кже запрещены указанными правилами отбора, что, возможно, объясняет большую величину времени жизни состояния с энергией ~185 keV. огласно данным работы [21], оно равно $T_{1/2} = (0{,}77 \pm 0{,}12)\cdot 10^{-9}$ к.

Тем не менее предлагаемая схема распада должна рассматриваться ишь как вероятная. Для установления надежной схемы необходимы дополнительные экспериментальные данные и, в первую очередь, сведения спектре конверсионных электронов.

В заключение считаем своим долгом принести благодарность В. В. Беучко и А. И. Тимошинову, принимавшим участие в проведении измеений, и В. Ф. Горбунову, В. П. Захаровой и В. К. Селихову за помощь изготовлении источников.

Цитированная литература

1. Баранов С. А., Зеленков А. Г., Щепкин Г. Я., Беручко В. В Малов А. Ф., Атомная энергия, 7, 262 (1959); Изв. АН СССР. Сер. физ., 2 1402 (1959).
2. Гольдин Л. Л., Третьяков Е. Ф., Изв. АН СССР. Сер. физ., 2 859 (1956).
3. Гольдин Л. Л., Третьяков Е. Ф., Новикова Г. И., Сессия А СССР по мирному использованию атомной энергии. Сер. физ.-мат., 226. Июль 195
4. Valladas G., Compt. rend., **237**, 1673 (1953).
5. Бочагов Б., Комар А., Кочаров Г., Ж. эксперим. и теор. физ., 3 1257 (1957).
6. Комар А. П., Королев Г. А., Кочаров Г. Е., Изв. АН СССР. Се физ., **27**, 824 (1958).
7. Chiorso A., Phys. Rev., **82**, 979 (1951).
8. Воробьев А. А., Комар А. П., Королев В. А., Тезисы X Совещ ния по ядерной спектроскопии. Январь 1960 г.— Изд. АН СССР, М.—Л., 196
9. Pilger R., Stephens F., Asaro F., Perlman J., Bull Amer. Phy Soc., **2**, 394 (1957).
10. Pilger R., Thesis, UCRL — 3877, July 1957. (Не опубликовано).
11. Strominger D., Hollander I. M., Seaborg G. T., Rev. Mo Phys., **30**, 817 (1958).
12. Mottelson B. R., Nilsson S. G., Mat.-fys. Skr. danske vid. selskab, N 8 (1959).
13. Stephens F. S., Asaro F., Perlman S., Phys. Rev., **113**, 212 (1959
14. Kerman A., Mat.-fys. medd. Kgldanske vid. selskab, **30**, N 15 (1955).
15. Prior O., Arkiv fys., **14**, 451 (1959).
16. Гринь Ю. Т., Дроздов С. И., Зарецкий Д. Ф., Тезисы X Сов щания по ядерной спектроскопии.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1960; Ж. экспери и теор. физ., 38, № 4, 1297 (1960).
17. Prior O., Arkiv fys., **16**, N 2, 15 (1959).
18. Malich G. W., Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. 11, 1, 43 (1956).
19. Johnson S. A. E., Arkiv fys., **10**, 97 (1956).
20. Stephens F. S., Диссертация. UCRL — 2970. Juni 1955.
21. Ströminger D., Phys. Rev., **114**, 502 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. А. ЛИСТЕНГАРТЕН

ОЖЕ-ЭФФЕКТ *

Введение

Вакансия в электронной оболочке, возникающая в результате внутрен-
й конверсии, электронного захвата, фотоэффекта или какого-либо
угого способа ионизации внутренних слоев атома, за время 10^{-14} ÷
10^{-17} сек заполняется электроном одного из вышележащих уровней.
свобождающаяся при переходе энергия равна разности энергий иони-
ции соответствующих слоев. Энергия перехода может быть затрачена
испускание кванта электромагнитного излучения (характеристические
нтгеновы лучи). Энергия перехода может быть также передана другому
ектрону оболочки, который в результате покидает атом. Последний
оцесс называется эффектом Оже, а вылетающие из атома электроны —
ектронами Оже.

Знание закономерностей, присущих Оже-эффекту, необходимо как для
го, чтобы отличить конверсионные электроны и β-частицы от Оже-элек-
онов при радиоактивном распаде ядер, так и для того, чтобы по числу
ке-электронов определить число первичных вакансий в оболочке. Та-
м образом, по числу Оже-электронов можно, например, определить
сло K-захватов или число актов конверсии.

Исследование Оже-эффекта должно дать в первую очередь ответы на
едующие вопросы: 1) сколько имеется различных линий электронов
ке, 2) каковы их энергии, 3) каковы относительные интенсивности
дельных линий (групп линий) электронов Оже, 4) каково абсолютное
ачение вероятности Оже-эффекта (энергетические ширины), 5) какая часть
рвичных вакансий заполняется с испусканием электронов Оже (выход
ке), а какая часть — с испусканием рентгеновых лучей (выход флуорес-
нции)?

I. Классификация электронов Оже

Атом, в оболочке которого имелась вакансия — «дырка», в резуль-
те эффекта Оже остается с двумя дырками. По наименованию оболочки,
которой была первичная вакансия, мы будем ниже различать серии
ектронов Оже (K-серия, L-серия). По наименованию оболочек, в ко-
рых в результате Оже-эффекта образовались две дырки, различаются
уппы электронов Оже ($K — LL$-, $K — LM$-, $K—MN$-группы K-серии
т. д.). И, наконец, каждая из групп состоит из нескольких линий элек-
онов Оже, отличающихся энергиями электронов.

Обозначение отдельных линий Оже-электронов в пределах каждой
уппы определяется способом, при помощи которого характеризуются
стояния дважды ионизированного атома. В различных областях зна-
ний атомного номера Z и при различной разрешающей способности изме-
тельных приборов имеет смысл применять для этого различные наборы
антовых чисел. Выбор их зависит от того, нужно ли учитывать, во-
рвых, релятивистские эффекты и, во-вторых, остаточное взаимодействие
ектронов (или дырок) между собой. Под остаточным взаимодействием
дразумевается та часть парного электромагнитного взаимодействия

---

* Обзорный доклад.

электронов, которую невозможно включить в усредненный центральн симметричный потенциал атома. Здесь имеются четыре возможности.

1. *$j-j$-связь*. Линии электронов Оже обозначаются теми же и дексами оболочек и подоболочек K, L_1, L_2, L_3, M_1 и т. д., кот рыми обозначаются одноэлектронные энергетические состояния ат ма, известные из рентгеновской спектроскопии. Например, груп $K-LM$ должна содержать 15 линий, так как существуют три L- и пя M-подоболочек. В результате испускания электронов Оже $K-LL$-гру пы L-оболочка, состоящая из трех подоболочек L_1, L_2 и L_3, может остать в шести различных энергетических состояниях с конфигурациями эле тронов, указанными во второй строке табл. 1. Это приводит к появлени шести линий $K-LL$-группы, перечисленных в первой строке той таблицы. Такая классификация соответствует учету релятивистск эффектов и неучету остаточного взаимодействия при описании состоян дважды ионизированного атома, т. е. так называемому предельно случаю $j-j$-связи. Система $Z-2$ электронов (или, что то же само двух дырок) характеризуется в этом случае только квантовыми числа индивидуальных одноэлектронных состояний для центрального по в релятивистской теории. Предельный случай $j-j$-связи применим д классификации линий Оже $Z \geqslant 30 \div 40$.

2. *Нерелятивистское одноэлектронное пр ближение*: не учитываются ни остаточное взаимодействие, ни рел тивистские эффекты. Это приближение применимо при слабом разреш нии линий в области $Z<40$, а при бо́льших Z — только для внешн оболочек. В нерелятивистском приближении подоболочки L_2 и L_3, M_2 M_3 и т. д. объединяются. Группа $K-LL$ в этом приближении име только три линии (см. строку 10 табл. 1): $K-L_1L_1$, $K-L_1L_{2+3}$ $K-L_{2+3}L_{2+3}$ — в соответствии с тремя состояниями L-оболочки дваж ионизированного атома, возможными в нерелятивистском одноэлектро ном приближении. Их конфигурации см. в девятой строке табл. 1.

До недавнего времени такая классификация обычно считалась исче пывающей. Но не так давно Зигбан и др. [1] сообщили, что в спект Оже-электронов меди ими найдено не шесть, а семь линий $K-LL$-груп электронов Оже. Это сообщение вызвало появление ряда экспериме тальных и теоретических работ, где обсуждается вопрос о числе лин в группе [2—5]. Были исследованы другие две возможности классифик ции Оже-линий (они рассматривались Ференцом [6] еще в 30-х года

3. *Предельный случай LS-связи*: релятивистск эффекты не учитываются, остаточное взаимодействие (которое при отсу ствии релятивистских эффектов будет только электростатическим) учит вается. Эту классификацию имеет смысл применять при очень мал $Z(<20)$ и при достаточном разрешении, чтобы можно было заметить и слаб линии. При малых Z или же в случае наиболее удаленных от ядра об лочек энергия связи уменьшается настолько, что слабое парное остаточн взаимодействие начинает играть заметную роль. В нерелятивистском пр ближении сохраняется в отдельности орбитальный L и спиновый S момен атома (но не отдельных электронов). От величины L и S зависит энерги взаимодействующих частиц. Шесть линий $K-LL$-группы, возможн в этом приближении, указаны в строках 6—8 табл. 1.

4. *Промежуточная связь*. В области $20 \leqslant Z \leqslant 40$ (а п очень хорошем разрешении и при меньших и больших Z) нельзя пренебр ни остаточным взаимодействием, ни релятивистскими эффектами, ес мы хотим объяснить природу слабых Оже-линий. Энергия атома, вооб говоря, зависит от величины полного момента J системы электрон (или дырок). Этому соответствует расщепление каждой из линий, опр деленных в предельной $j-j$-связи или в предельной $L-S$-связи несколько линий (компонент мультиплетов) в зависимости от J. Девя линий, возможных в $K-LL$-группе, указаны в табл. 1. Классификац

Линии $K - LL$-группы электронов Оже

Релятивистское одноэлектронное приближение (предельный случай $j-j$-связи)	1) Обозначение линий	$K - L_1L_1$	$K - L_1L_2$		$K - L_1L_3$		$K - L_2L_2$	$K - L_2L_3$		$K - L_3L_3$	
	2) Конфигурация L-оболочки $(nl_j)^N$	$(2s_{1/2})^0(2p_{1/2})^2 \times \times (2p_{3/2})^4$	$(2s_{1/2})^1 (2p_{1/2})^1 \times \times (2p_{3/2})^4$		$(2s_{1/2})^1 (2p_{1/2})^2 \times \times (2p_{3/2})^3$		$(2s_{1/2})^2 (2p_{1/2})^0 \times \times (2p_{3/2})^4$	$(2s_{1/2})^2 (2p_{1/2})^1 \times \times (2p_{3/2})^3$		$(2s_{1/2})^2 (2p_{1/2})^2 \times \times (2p_{3/2})^2$	
Промежуточная связь	3) В терминах $j-j$-связи	0;1*	1	0	1	2	0;1*	2	1*	0;1*	2;3*
	4) В терминах LS-связи ${}^{2j+1}L_J$	${}^1S_0$	${}^1P_1$	${}^3P_0$	${}^3P_1$	${}^3P_2$	${}^1S_0$	${}^1D_2$	${}^3P_1$***	${}^3P_0$	${}^3P_2$
	5) Полный момент атома J	0	1	0	1	2	0	2	1*	0	2
Предельный случай LS-связи	6) Состояние атома	${}^1S$	${}^1P$	${}^3P$			${}^1S$	${}^1D$	${}^3P$		
	7) Спиновый момент атома S	0;1*	0	1			0;1*	0;1*	0;1*		
	8) Орбитальный момент атома L	0	1				0	2	1		
Нерелятивистское одноэлектронное приближение	9) Конфигурация L-оболочки $(nl)^N$	$(2s)^0 (2p)^6$	$(2s)^1 (2p)^5$				$(2s)^5 (2p)^4$				
	10) Обозначение линий	$K - L_1L_1$	$K - L_1L_{2+3}$				$K - L_{2+3}L_{2+3}$				

---

* n — главное квантовое число; l — орбитальный, j — полный момент электрона; L и J — то же для атома; s, p, d... соответствует $l = 0,1,2...$ (аналогичные обозначения для L); S — спиновый момент атома; N — число электронов с данными n, l и j; шестиконечная звездочка у цифры означает, что состояние запрещено принципом Паули.

** Эта конфигурация не осуществляется при Оже-переходах (см. ниже, стр. 1044).

их в терминах LS-связи дается строками 4 и 9 (или 4 и 10) табл. 1 и сос ветствует расщеплению каждой из двух линий ^3P на три составляющи $J = L + S$, $J = L$ и $J = L - S$.

Те же линии с равным успехом можно классифицировать в термин $j - j$-связи (строки 1, 3 или 2, 3 табл. 1), что соответствует расщеплению компоненты, зависящие от того, как сложились в результирующий м мент J моменты двух дырок j_1 и j_2. Очевидно, что $|j_1 - j_2| \leqslant J \leqslant j_1 + j_2$.

Хотя классификация в терминах промежуточной связи применима пр всех Z, но вне пределов $20 \leqslant Z \leqslant 40$ ее не всегда целесообразно использ вать для описания состояния внутренних подоболочек, так как отдельны компоненты мультиплетов в спектре Оже-электронов становятся очен близкими друг к другу по энергии и сильно различаются по интенсивн стям. Если же исследуются процессы Оже для внешних подоболочек, т область применимости промежуточной связи расширяется в сторон бо́льших Z.

Ограничения, налагаемые принципом Паули, не позволяют осущ ствиться всем возможным состояниям в промежуточной связи. Так, пр спине атома $S = 0$ спиновая функция двух электронов (или дыро антисимметрична и поэтому координатная функция эквивалентных элек тронов должна быть симметричной. Таким образом, при $S = 0$ возможн только четные L, а при $S = 1$ — только нечетные L, если обе дырки – в состоянии $2s$ или $2p$ *.

Итак, в промежуточной связи возможны девять линий $K - LL$-группы Три из них $K - L_1L_2$ ($J = 0$), $K - L_1L_3$ ($J = 2$) и $K - L_3L_3$ ($J = 0$) очен слабы. Девять линий сливаются в шесть в предельных случаях $j - j$-ил LS-связи, и в три линии—в нерелятивистском пределе. Для неэквивалент ных электронов (или дырок), например, для дырок $2s$ и $2p$ или $2p$ и $3p$ возможны комбинации S, L и J любой четности. Так, 15 линий групп $K - LM$ расщепляются на 36 линий в промежуточной связи (они пере числены ниже в табл. 8). В табл. 1 состояния, запрещенные принципом Паули, отмечены шестиконечной звездочкой.

Если же до рассматриваемого перехода Оже в атоме уже имелись дв (и более) вакансии, то классификация Оже-электронов с учетом остаточ ного взаимодействия (случаи 3 и 4) еще более усложняется, так как на чальная энергия атома может быть различной в зависимости от сложения моментов отдельных дырок в начальном состоянии, т. е. до Оже-перехода

Линия, которая в работе [1] была принята за седьмую $K - LL$-линию меди, в действительности, по-видимому, не является линией Оже, так ка ее энергия не соответствует вычисленному в [4] значению в теории проме жуточной связи. Слабая 7-я линия $K - LL$-группы с энергией, соответ ствующей теории, была обнаружена в работе [3] в спектре плутония.

В большинстве случаев наиболее целесообразен обычный анализ спек тра Оже-электронов в терминах предельной $j - j$-связи, поскольку, ка уже было отмечено, добавочные линии очень слабы и близки по энергиям к главным линиям.

II. Энергия электронов Оже

Кинетическая энергия электронов Оже $E(V - X_iY_j)$ равна

$$E(V - X_iY_j) = E(V) - E(X_i) - E(Y_j) - \Delta E_{X_iY_j}. \qquad (1$$

Здесь V обозначает оболочку, в которой была первичная вакансия; X_i и Y_j — оболочки (или подоболочки), в которых образовались вакансии

---

* J должно быть четно в этих состояниях (см, например, [4]).

результате Оже-перехода; $E(V)$, $E(X_i)$ и $E(Y_j)$ — энергии связи элект- на на этих оболочках или подоболочках.

Если считать, что электрон из подоболочки X_i заполняет вакан- ю, а электрон из подоболочки Y_j покидает атом, то $E(V) - E(X_i)$ иеет смысл энергии, высвобождающейся при переходе, а $E(Y_j) + \Delta E_{X_iY_j}$ — энергии связи электрона в подоболочке Y_j в атоме, нократно ионизированном в подоболочке X_i. В силу неразличи- ости электронов X_i и Y_j можно с равным правом считать, что $(V) - E(Y_j)$ — энергия, высвобождающаяся при переходе, а $E(X_i) + \Delta E_{X_iY_j}$ — энергия связи электрона в подоболочке X_i в атоме, ионизированном в оболочке Y_j.

Величины $E(V)$, $E(X_i)$ и $E(Y_j)$ хорошо известны. Наиболее трудной дачей является определение $\Delta E_{X_iY_j}$. Удобный эмпирический метод ределения этой величины был предложен Бергштремом и Хиллом [7]. огласно [7], ионизация атома в подоболочке X_i приводит к увеличе- ию энергий связи $E(Y_j)$ электрона в подоболочке Y_j таким же образом, к некоторое увеличение атомного номера Z на величину ΔZ, так что

$$\Delta E^{(Z)}_{X_iY_j} = \Delta Z\,[E^{(Z+1)}(Y_j) - E^{(Z)}(Y_j)]. \qquad (2)$$

Индекс Z относится к тому элементу, в котором происходит переход же. Приняв разумную величину для параметра ΔZ (см. ниже), можно формуле (2) найти $\Delta E_{X_iY_j}$, а затем по формуле (1) найти энергии ектронов Оже.

Для всех групп и серий (кроме $K - LL$-группы!) метод Бергштре- а — Хилла при всей своей простоте дает относительно наилучшие ре- льтаты, по сравнению с другими, известными на сегодняшний день, етодами определения энергий электронов Оже.

В случае учета промежуточной связи энергии электронов Оже зави- т от того, каков полный момент J атома, имеющего две дырки в обо- очках X_i и Y_j, т. е.

$$\Delta E_{XY} = \Delta E_{YX} = \Delta E_{XY}(J).$$

Для $K - LL$-группы энергии Оже-электронов при точных измерениях едует сопоставить с расчетами Азаада и Бархопа [4] в схеме проме- уточной связи. Однако в силу простоты использование параметра ΔZ огда полезно и для $K - LL$-группы при грубых оценках.

1. $K - LL$-группа. Выражения для энергий девяти линий $K - LL$- руппы в промежуточной связи были даны в работе Азаада и Бархопа [4]:

$$\begin{aligned}
&K - L_1L_1\,({}^1S_0). && E(K) - E(L_1) - E(L_1) - F^0(2020);\\
&K - L_1L_2\,({}^1P_1). && E(K) - E(L_1) - E(L_2) - F^0(2120) -\\
& && \quad - \left\{\left[\left(\frac{1}{3}G^1(2120) - \frac{1}{4}\zeta\right)^2 + \frac{1}{2}\zeta^2\right]^{1/2} - \frac{3}{4}\zeta\right\};\\
&K - L_1L_3\,({}^3P_1). && E(K) - E(L_1) - E(L_3) - F^0(2120) +\\
& && \quad + \left\{\left[\left(\frac{1}{3}G^1(2120) - \frac{1}{4}\zeta\right)^2 + \frac{1}{2}\zeta^2\right] - \frac{3}{4}\zeta\right\};\\
&K - L_1L_2\,({}^3P_0). && E(K) - E(L_1) - E(L_2) - F^0(2120) + \frac{1}{3}G^1(2120);\\
&K - L_1L_3\,({}^3P_2). && E(K) - E(L_1) - E(L_3) - F^0(2120) + \frac{1}{3}G^1(2120); \qquad (3)\\
&K - L_2L_3\,({}^1D_2). && E(K) - E(L_2) - E(L_3) - F^0(2121) + \frac{2}{25}F^2(2121) -\\
& && \quad - \left\{\left[\left(\frac{3}{25}F^2(2121) + \frac{1}{4}\zeta\right)^2 + \frac{1}{2}\zeta^2\right]^{1/2} - \frac{3}{4}\zeta\right\};
\end{aligned}$$

7. $K - L_3L_3\,(^3P_2)$. $$E(K) - E(L_3) - E(L_3) - F^0(2121) + \frac{2}{25}F^2(2121) + \left\{\left[\left(\frac{3}{25}F^2(2121) + \frac{1}{4}\zeta\right)^2 + \frac{1}{2}\zeta^2\right]^{1/2} - \frac{3}{4}\zeta\right\}$$

8. $K - L_3L_3\,(^3P_0)$. $$E(K) - E(L_3) - E(L_3) - F^0(2121) - \frac{1}{10}F^2(2121) + \left\{\left[\left(\frac{3}{10}F^2(2121) - \frac{1}{2}\zeta\right)^2 + 2\zeta^2\right]^{1/2} - \frac{3}{2}\zeta\right\}$$

9. $K - L_2L_2\,(^1S_0)$. $$E(K) - E(L_2) - E(L_2) - F^0(2121) - \frac{1}{10}F^2(2121) - \left\{\left[\left(\frac{3}{10}F^2(2121) - \frac{1}{2}\zeta\right)^2 + 2\zeta^2\right]^{1/2} - \frac{3}{2}\zeta\right\}$$

Здесь

$$\zeta = \frac{2}{3}[E(L_2) - E(L_3)]; \qquad (4$$

$E(K)$, $E(L_1)$, $E(L_2)$ и $E(L_3)$ — энергии связи электрона на K- и L-подоболочках. Если все энергии выражены в keV, то

$$F^0(2020) = 0{,}00408\,(Z - 3{,}8)\,(1 - 1{,}76\cdot 10^{-5}Z^2);$$
$$F^0(2120) = 0{,}00441\,(Z - 4{,}0)\,(1 - 3{,}25\cdot 10^{-5}Z^2);$$
$$G^1(2120) = 0{,}00239\,(Z - 2{,}6);$$
$$F^0(2121) = 0{,}00494\,(Z - 4{,}5)\,(1 - 2{,}5\cdot 10^{-5}Z^2);$$
$$F^2(2121) = 0{,}00239\,(Z - 5{,}1). \qquad (5$$

Вычисления Азаада и Бархопа [4] проведены в нерелятивистско приближении. Множители вида $(1 - \alpha Z^2)$ в (5) введены для учета влияния релятивистских эффектов. Численные значения параметров α этих множителях выбраны так, чтобы вычисленные значения энерги Оже-электронов $K - LL$-группы по возможности совпали с результатам измерений Младеновича и Слетиса [8] для $Z = 83$.

Множители вида $(Z - \sigma)$ в формуле (5) учитывают влияние экранирования. Параметр σ выбран, исходя из требования, чтобы величины F G в формуле (5) при $Z = 80$ совпали со значениями, вычисленными с уч том экранирования на основе самосогласованного поля Хартри [9].

В табл. 2 приведены экспериментальные значения энергий главны линий $K - LL$-группы и теоретические значения, вычисленные по фо мулам (3)—(5) при помощи таблиц энергий связи Вапстра, Нейга и Ва Лиехута [10].

Абсолютные значения энергий не очень хорошо согласуются с теоретическими. Так, для $Z = 29$ разница составляет $\sim$60 eV, т. е. в 20 раз пр вышает погрешность измерений. Однако относительное положение лини дается теорией Азаада и Бархопа исключительно хорошо с точность до $\sim$5 eV для $Z = 29$ или до $\sim$50 eV для $Z = 94$ (0,05 % в обоих случаях

В табл. 3 приведены относительные энергии линий по наиболее точны измерениям [2, 3]. В этих работах, а также в работе [20] было для $Z = 2$ 93 и 94 обнаружено по семи линий Оже-электронов $K - LL$-групп. Сра нение энергии седьмой линии с энергиями слабых линий в теории пром жуточной связи показывает, что только в случае $Z = 94$ найденная сл бая линия соответствует Оже-электронам. Общее отклонение энерги всех шести линий от вычисленных значений объясняется тем, что в расч тах [4] экранирование учтено правильно только для $Z = 80$. Поправк на экранирование должна приблизительно одинаково смещать все лини

Таблица 2

кспериментальные и теоретические значения энергий $K - LL$-электронов Оже, keV

иния	Z = 29		Z = 32		Z = 47		Z = 62	
	Эксперим. [2]	Теор. [4]	Эксперим. [2]	Теор. [4]	Экспе-рим. [11]*	Теор. [4]	Экспе-рим. [12]	Теор. [4]
$L_1L_1(^1S_0)$	6,739 ±0,006	6,678	8,212±0,006	8,151	17,74	17,732	31,15	31,144
$L_1L_2(^1P_1)$	6,867 ±0,004	6,811	8,367±0,004	8,309	18,02	18,012	31,60	31,579
$L_1L_3(^3P_1)$	6,909 ±0,006	6,851	8,415±0,006	8,356	18,18	18,174	32,19	32,151
$L_2L_2(^1S_0)$	7,006 ±0,0025	6,952	8,524±0,004	8,470	18,29	18,264	—	31,958
$L_2L_3(^1D_2)$	7,0345±0,001	6,980	8,561±0,0025	8,508	18,46	18,442	32,58	32,561
$L_3L_3(^3P_2)$	7,063 ±0,0025	7,008	8,601±0,0025	8,547	18,65	18,624	33,19	33,169

иии	Z = 64		Z = 74		Z = 78		Z = 79	
	Эксперим. [12]	Теор. [4]	Эксперим. [13]	Теор. [4]	Эксперим. [14]	Теор. [4]	Эксперим. [15]	Теор. [4]
$_1(^1S_0)$	—	33,235	45,07±0,05	45,077	50,35	50,372	51,87	51,743
$_2(^1P_1)$	33,68	33,696	45,63±0,05	45,653	51,06	51,003	52,51	52,391
$_3(^3P_1)$	34,39	34,357	46,95±0,05	46,956	52,68	52,676	54,26	54,168
$_2(^1S_0)$	—	34,096	—	46,149	—	51,541	53,10	52,944
$_3(^1D_2)$	34,85	34,789	47,50±0,05	47,492	53,28	53,260	54,89	54,766
$_3(^3P_2)$	35,58	35,488	48,86±0,05	48,843	55,03	54,983	56,64	56,594

иния	Z = 80			Z = 83			Z = 84		
	Эксперим. [7]	Теор. [4]	Теор. [5]	Эксперим. [16]	Эксперим. [8]	Теор. [4]**	Экспе-рим. [17]	Экс-пе-рим. [18]	Теор. [4]
$L_1L_1(^1S_0)$	53,18±0,04	53,157	53,293	57,458±0,020	57,466±0,020	57,460	58,92	59,07	58,944
$L_1L_2(^1P_1)$	53,79±0,04	53,816	53,713	58,147±0,020	58,186±0,020	58,171	59,92	59,75	59,678
$L_1L_3(^3P_1)$	55,71±0,04	55,705	55,780	60,423±0,020	60,417±0,020	60,424	62,17	62,19	62,058
$L_2L_2(^1S_0)$	(54,32)	54,378	54,133	58,783±0,020	—	58,776	—	—	60,306
$L_2L_3(^1D_2)$	56,35±0,05	56,312	56,199	61,070±0,020	61,090±0,020	61,078	62,77	62,83	62,735
$L_3L_3(^3P_2)$	58,27±0,05	58,253	58,266	63,367±0,020	63,404±0,020	63,385	65,33	65,33	65,169

Линия	Z = 93			Z = 94	
	Эксперим. [19]	Эксперим. [20]	Теор. [4]	Эксперим. [3]	Теор. [4]
$- L_1L_1(^1S_0)$	73,41	73,7	73,532	75,18±0,015	75,259
$- L_1L_2(^1P_1)$	74,25	74,6	74,401	76,05±0,015	76,160
$- L_1L_3(^3P_1)$	78,21	78,52	78,335	80,24±0,015	80,304
$- L_2L_2(^1S_0)$	—	75,3	75,138	76,78±0,04	76,927
$- L_2L_3(^1D_2)$	78,95	79,32	79,126	81,06±0,015	81,125
$- L_3L_3(^3P_2)$	82,99	83,3	83,122	85,30±0,015	85,331

---

* Значения энергий приведены по [21], где было указано на систематическую погрешность те [11].

** Часть параметров в теоретических формулах [4] выбрана так, чтобы теоретические зна- наилучшим образом совпали с экспериментальными данными [8].

Таблица 3

Относительные положения линий $K-LL$-группы (eV)

Линия	$Z=29$		$Z=32$		$Z=93$		$Z=94$	
	эксперим. [2]	теор. [4]	эксперим, [2]	теор. [4]	эксперим. [20]	теор. [4]	эксперим. [3]	теор [4]
$K-L_1L_1\,(^1S_0)$	0	0	0	0	0	0	0	0
$K-L_1L_2\,(^1P_1)$	128	133	155	158	900	869	860	901
$K-L_1L_3\,(^3P_1)$	176	173	201	205	4820	4803	5060	5046
$K-L_1L_2\,(^3P_0)$	—	164	—	189	—	1818	—	951
$K-L_1L_3\,(^3P_2)$	—	184	—	220	—	4898	5220	5141
$K-L_2L_3\,(^1D_2)$	296	302	349	357	5620	5594	5880	5866
$K-L_3L_3\,(^3P_2)$	324	330	389	396	9600	9590	10120	10072
$K-L_3L_3\,(^3P_0)$	—	317	—	381	—	9522	—	10004
$K-L_2L_2\,(^1S_0)$	267	273	312	319	1600	1606	1600	1668
	97	?	—	—	4450	?	—	—

группы и может быть представлена для всех линий в виде добавочного слагаемого в правой части (3):

$$+0{,}0011\cdot(80-Z). \qquad (6)$$

Число 0,0011 (keV) выбрано так, чтобы экспериментальные и теоретические значения энергий приблизительно совпали для $Z=29$. Теоретические значения в таблице [2] приведены без указанной поправки. Введени этого члена (6) заметно улучшает согласие теоретических и экспериментальных энергий также и для $Z=32$, 47 и 62. Остающаяся разниц при $Z\geqslant 84$ может быть приписана неточному знанию энергий связи для этих элементов. В работах [15] и [20], по-видимому, имелась систематическая погрешность при измерении энергии.

Следует отметить, что седьмая линия в работе [3] обнаружена лиш по некоторому изменению формы близколежащей интенсивной линии Для тяжелых элементов ширина K-уровня становится настолько большой (до 100 eV), что близко лежащие слабые Оже-линии не могут быть отделены от шести главных линий ни при каком улучшении разрешающей способности приборов.

Так как в формулах (3)—(5) энергии связи и релятивистские поправки взяты из опыта, то энергии, вычисленные по этим формулам, носят полуэмпирический характер.

Вычисление энергий электронов Оже без введения эмпирических параметров было выполнено только для одного случая $Z=80$ (ртуть) Азаадом [5] для шести линий $K-LL$-группы. В работе [5] были выполнен релятивистские вычисления в схеме предельной $j-j$-связи (без учет остаточного взаимодействия). Экранирование учитывалось на основ самосогласованного поля атома по Хартри [9] с поправками на обмен Вычисления произведены на электронных вычислительных машинах Результаты также помещены в табл. 2 (для $Z=80$).

Параметры ΔZ Бергштрема и Хилла для $K-LL$-группы в област $Z=80\div85$ равны: $\Delta Z=0{,}54$ для Оже-электронов, вылетающих из подоболочки L_1; $\Delta Z=0{,}55$ для электронов, вылетающих из подоболочки L_2 и $\Delta Z=0{,}76$ для электронов, вылетающих из подоболочки L_3 [7]. Эт соответствует приблизительно одинаковой величине ΔE_{XY} в формуле (1 и (2) для всех шести линий $K-LL$-группы. Для других Z ΔE_{XY} и Δ можно найти из условий: а) $\Delta Z=0{,}8$ для $K-L_3L_3$-линий и б) ΔE_{XY} одинаково для всех линий. Это дает, например, для $Z=62$ $\Delta Z(L_1)\approx\Delta Z(L_2)\approx$ $\approx 0{,}65$, что совпадает с экспериментальными данными [12].

При вычислении относительных положений линий метод Бергштрема — Хилла значительно уступает результатам, даваемым формулами (3)—(5). Однако, если не вводить поправку (6), то (вне области $Z\sim 80$

C. E. A. BIBLIOTHEQUE C. E. N.

тод Бергштрема — Хилла дает абсолютные значения энергий с лучшей чностью, чем расчеты Азаада и Бархопа.

2. $K - LM$-группа. Для $K - LM$-группы электронов Оже в рабо [4] также были проведены вычисления согласно теории промежуточ й связи. В качестве иллюстрации на рис. 1 показан переход от предель го случая LS-связи к предельному случаю $j - j$-связи для одной из нфигураций $((2p)^5(3p)^5)$ L- и M-обо чек дважды ионизированного в этих олочках атома. Изменению Z от 0 до соответствует изменение параметра от 0 до 1. На рис. 1 $\eta_0 = [1 +$ $)/Z_0)^3]^{-1}$; $Z_0 = [(Z - 3{,}3)\;(Z - \sigma)]^{1/2}$. нстанта экранирования Слетера σ вна 10,25 для $K - LM_{1,2,3}$-линий и ,15 для $K - LM_{4,5}$-линий. Однако актически результатами работы [4] льзоваться для идентификации линий $- LM$-группы нельзя, так как, во вых, там дано лишь смещение ли й, принадлежащих одной конфигу ции, и не дано относительное положе е линий, принадлежащих разным нфигурациям, и, во-вторых, исполь вание нерелятивистского прибли ния и очень грубый метод учета ранирования привели к слишком льшим погрешностям *.

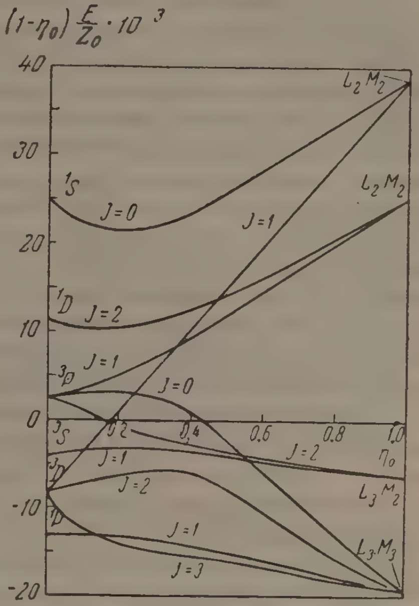


Рис. 1. Переход от LS-связи к $j - j$-связи (состояние $(2p)^5\,(3p)^5$) с ростом атомного номера Z [4]. По оси ординат отложена величина, пропорциональная энергии линии, по оси абсцисс — величина η_0, связанная с Z (определения η_0 и Z_0 в тексте). Энергия E в атомных единицах (27,2 eV)

Поэтому для вычисления энергий $- LM$ и всех других групп электро Оже (кроме $K - LL$) наилучшим одом пока является расчет по фор ам (1)—(2) при помощи подходяще ΔZ.

Обработка экспериментальных дан для энергий электронов Оже да [8]: $\Delta Z \approx 0{,}60$ для $K - LM_{1,2,3}$-линий $Z = 83$. То же значение ΔZ найдено $Z = 84$ [18]. При $Z = 74$ для тех же $K - LM_{1,2,3}$-линий согласно] $\Delta Z \approx 1$, т. е. энергии, вычисленные по формуле:

$$E(K - L_i M_j) = E^{(Z)}(K) - E^{(Z)}(L_i) - E^{(Z+1)}(M_j),$$

зко подходят к экспериментальным значениям.

3. Другие группы K-серии. Данных по энергиям линий $- LN$-, $K - MM$- и т. д. групп немного. Энергии линий обычно вы ляются по методу Бергштрема — Хилла, причем полагается $\Delta Z = 1$, бозначение Y_j в формуле (2) относят к той подоболочке, которая ее удалена от ядра.

4. L-серия. В работе Суйковского и Слетиса [22] были измерены ргии и (очень грубо) относительные интенсивности 54 линий $L - MM$- $- MN$-групп Оже-электронов Bi и Tl. Приведено подробное сравнение ычисленными для разных ΔZ значениями энергии и с данными пред ствующих измерений. Авторы дают также $\Delta Z = 1$ в качестве наилуч-

---

* Например, по измерениям [13], разность энергий линий $K - L_2M_3$ и $K - L_3M_2$ на (1,11 ± 0,05) keV для $Z=74$; вычисленная при $\Delta Z = 1$ по Бергштрему — Хил эта величина равна 1,02 keV; согласно же рис. 1 эта разность должна быть 0,62 keV. логичный результат может быть получен при сравнении расчетов [4] с результа и эксперимента [8] для $Z = 83$.

шего значения ($Z = 81 \div 83$). При этом вычисленные по формулам (и (2) значения энергии оказались близкими к измеренным: разность межд ними в среднем порядке 10 eV. Если взять $\Delta Z = 0$, то эта разность ок залась бы в среднем ~ 100 eV, если не менять интерпретации некоторь линий. Риш [23] нашел, что для линий $L - MM$-группы ΔZ различн для различных линий и лежат в пределах $0{,}7 \leqslant \Delta Z \leqslant 1{,}3$ для $Z = 81 \div 8$ В среднем $\Delta Z \sim 1$.

5. Другие замечания об энергиях электроно Оже. Если первичная вакансия в L-слое образуется в результате L-ко версии, L-захвата или рентгеновского излучения K_α ($K - L_{2,3}$), то L-сері электронов Оже излучается однократно ионизированным атомом. Наряд с этим определенная часть вакансий в L-слое образуется переходом Ож $K - LL$, и последующая L-серия электронов Оже возникает в дважд ионизированном атоме. Энергии линии L-серии электронов Оже дважд ионизированного атома будут существенно отличаться от энергии тех ж линий однократно ионизированного атома, приближаясь к энергии соо ветствующих линий Оже атома $Z + 1$. Этот эффект обсуждался в р боте [22], но соответствующие электроны заметить не удалось. Различи в условиях ионизации должны в еще большей степени сказаться на эне гиях M- или N-серий электронов Оже, так как последние могут быть и пущены многократно ионизированными атомами.

Энергия электронов Оже зависит от механического движения изл чающего атома. Так, при α-распаде Bi^{212} линии Оже Tl^{208} уширяются всле ствие отдачи на ± 112 eV. При выделении совпадений Оже-электрон и α-частиц под определенным углом величина сдвига по энергиям име вполне определенное значение, которое учитывалось в работе [24].

Вычисленные энергии электронов Оже следует уменьшить на вел чину работы выхода электрона из металла, если для вычисления в к честве энергии связи электронов в атоме использована энергия края п глощения рентгеновых лучей в металле (см., например, таблицу [10

Работа выхода для металлов уменьшается от 11 eV для $Z = 3$ (I до 5 eV для $Z = 37$ (Rb) [25] и равна приблизительно 4 eV для $Z \geqslant 6$ Для газов она равна нулю. Теоретические значения в табл. 1 даны б этой поправки.

Что же касается полупроводников (например, CuO), то в них энерг тические уровни электронов атома лежат глубже, чем в металл Поэтому электроны Оже $K - L_2L_3$ из CuO имеют энергии на $(1{,}0 \pm 0{,}3)$ меньше, чем соответствующие электроны Оже из металлической меди [2

III. Интенсивности групп и линий электронов Оже

1. Методы расчета вероятности Оже-эффект Впервые теоретическое рассмотрение вероятности Оже-эффекта бы выполнено Венцелем [27], который нашел, что в нерелятивистском пр ближении эта вероятность не зависит от Z и равна $\sim 10^{15}$ сек$^{-1}$. Пинче ле [28] еще в 1935 г. выполнил вычисление вероятностей всех возможн Оже-переходов для оболочек и подоболочек до $4p$ включительно (конф гурация криптона) в нерелятивистском приближении при помощи неэкр нированных водородоподобных электронных волновых функций.

При вычислениях в нерелятивистском приближении полагают, ч возмущением, вызывающим переход первого электрона из начальн связанного состояния в конечное свободное состояние вне атома, являет его электростатическое взаимодействие со вторым электроном, заполня щим при переходе «дырку». Пусть шредингеровская волновая функц первого электрона в начальном состоянии — $\psi_i(\mathbf{r}_1)$, в конечном — $\psi_{f\,\text{св}}($ Волновые функции второго электрона: $\psi_i(\mathbf{r}_2)$ (начальное состояние) $\psi_f(\mathbf{r}_2)$ (конечное состояние). Следовательно, в соответствии с обычной кв товомеханической формулой для вероятности перехода, вероятность Ож екта W_a равна:

$$W_a = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{if} \left| \iint \psi^*_{f_{\text{св}}}(\mathbf{r}_1)\, \psi^*_f(\mathbf{r}_2)\, V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\, \psi_i(\mathbf{r}_1)\, \psi_i(\mathbf{r}_2)\, (d\mathbf{r}_1)\, (d\mathbf{r}_2) \right|^2; \tag{7}$$

сь энергия возмущения $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.

В силу неразличимости электронов можно считать также, что первый
ктрон ($\mathbf{r}_1$) заполняет вакансию, а второй ($\mathbf{r}_2$) покидает атом. Эта воз-
кность будет правильно учтена, если произведения волновых функ-
в (7) записать в соответствии с принципом Паули в виде антисимме-
чной комбинации функций одноэлектронных состояний. Такая запись
водит к появлению под интегралом в (7) еще одного слагаемого, ко-
ое отличается от подынтегрального выражения (7) только заменой

$$\psi^*_{f_{\text{св}}}(\mathbf{r}_1)\ \psi^*_f(\mathbf{r}_2) \ \text{ на } -\psi^*_{f_{\text{св}}}(\mathbf{r}_2)\, \psi^*_f(\mathbf{r}_1).$$

В релятивистской теории полагается, что переход первого электрона
начального состояния (описываемого релятивистской электронной
новой функцией Дирака $\psi_i(\mathbf{r}_1)$ в конечное состояние вне атома
$_{\text{в}}(\mathbf{r}_1)$) происходит вследствие взаимодействия электрона с электро-
питным полем, возникшим при заполнении дырки вторым электроном.
торный A_{if} и скалярный φ_{if} потенциалы поля перехода связаны с
новыми функциями электрона, заполняющего первичную вакансию,
$_2$) и $\psi_f(\mathbf{r}_2)$, формулами:

$$\begin{aligned} A_{if} &= -e \int [(\exp ik\,|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|]\, \psi^*_f(\mathbf{r}_2)\, \vec{\alpha}\, \psi_i(\mathbf{r}_2)\, (d\mathbf{r}_2) \\ \varphi_{if} &= -e \int [(\exp ik\,|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|]\, \psi^*_f(\mathbf{r}_2)\, \psi_i(\mathbf{r}_2)\, (d\mathbf{r}_2). \end{aligned} \tag{8}$$

Таким образом:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{if} \left| e \int \psi^*_{f_{\text{св}}}(\mathbf{r}_1)\, (\vec{\alpha}\mathbf{A}_{if} - \varphi_{if})\, \psi_i(\mathbf{r}_1)\, (d\mathbf{r}_1) \right|^2; \tag{9}$$

ь $k = \dfrac{E_i - E_f}{\hbar c}$; $E_i - E_f$ — энергия, высвобождающаяся при заполне-
вакансии вторым электроном; $\vec{\alpha}$ — матрица Дирака.

Таблица 4

Вероятности K—LL-переходов Оже за 10^3 атомных единиц времени *

Линия	нр; нэ Все Z [28]	нр; В $Z = 47$ [30]	р; В $Z = 79$ [22]	нр; Т — Ф $Z = 79$ [31]	нр; Х $Z = 80$ [5]	р; Х $Z = 80$ [5]
$K - L_1L_1$	2,5	2,54	1,74	2,02	2,04	9,01
$K - L_1L_{2+3}$	8,83	8,65	18,73	7,10	7,16	20,32
$K - L_{2+3}L_{2+3}$	24,3	17,11	—	19,25	17,58	19,86
$\Sigma K - LL$	35,6	28,30	—	28,37	26,78	49,19

---

* 1 атомная единица времени равна $2{,}42 \cdot 10^{-17}$ сек. Для нахождения вероятности перехода в 1 сек данные таблицы надо умножить на $4{,}134 \cdot 10^{13}$. Для нахождения парциальных ширин Оже в eV данные таблицы надо умножить на $27{,}2 \cdot 10^{-3}$. Обозначения: р — вычисления в релятивистском приближении; нр — расчеты в нерелятивистском приближении; нэ — вычисления без учета экранирования; В — вычисления при помощи водородоподобных электронных волновых функций с заменой Z на $Z - \sigma$ (σ — константа экранирования Слетера); Т — Ф — экранирование учтено при помощи статистического потенциала Томаса — Ферми (без обмена); Х — для учета экранирования использовано самосогласованное поле Хартри.

Таблица 5

Экспериментальные относительные интенсивности линий **K — LL**-группы

Линии	$Z=26$ [32]	$Z=29$ [33]	$Z=29$ [2]	$Z=32$ [2]	$Z=47$ [11]	$Z=62$ [12]	$Z=69$ [34]	$Z=74$ [13]	$Z=78$ [14,3]	$Z=79$ [15]	$Z=80$ [7]	$Z=83$ [35]	$Z=83$ [8]	$Z=83$ [16]	$Z=84$ [18]	$Z=84$ [8,17]	$Z=94$ [3]
$K-L_1L_1$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,00
$K-L_1L_2$	2,3±0,2	2,8±0,2	3,1	3,3	1,3±0,2	1,2	1,6	2,1	1,4±0,25	1,7	1,2	1,8	1,8	1,72	~1,45	1,6	1,86±0,10
$K-L_1L_3$			1,3	0,9	1,3±0,2	1,5	1,5	0,7	0,9±0,2	1,2	0,7	1,3	1,1	0,91	~0,65	0,9	0,65±0,08
$K-L_2L_2$	6,6±0,6	9,1±1,0	1,9	1,0	0,5±0,2			—	0,2±0,1	0,3	0,2	0,2	~0,2	0,17	<0,15	0,5	0,11±0,04
$K-L_2L_3$			14,3	14,3	3,2±0,4	2,6	2,0	1,9	1,4±0,25	1,4	1,4	2,3	1,6	1,64	~1,35	1,4	1,11±0,07
$K-L_3L_3$			1,9	2,0	1,8±0,2	0,9	0,9	0,8	0,8±0,2	0,8	0,6	1,2	0,8	0,69	~0,70	0,6	0,40±0,05

Релятивистские выражения для ве ятности Оже-эффекта аналогичны соот ствующим выражениям для вероятно внутренней конверсии γ-лучей. Одн в отличие от случая конверсии, где эл тромагнитное поле перехода создае нуклонами, здесь это поле создается эл тронами и, следовательно, в формуле необходимо в соответствии с принци Паули учесть еще неразличимость эл тронов, аналогично тому, как это де ется при расчетах в нерелятивистс приближении.

Релятивистская теория Оже-эффе была предложена Месси и Бархопом [в 1936 г. Однако в этой работе интегри вание в формулах (8)—(9) и числен расчеты, выполненные с водородопод ными кулоновскими электронными в новыми функциями, содержат боль количество ошибок. Нами в 1957 г. бь получены правильные выражения д вероятности Оже-эффекта и предприня численные расчеты с учетом экраниро ния. В 1959 г. Азаадом [5] были опликованы результаты вычислений в ре тивистском приближении с учетом эк нирования для $Z = 80$ для $K — LL$-гр пы электронов Оже.

2. Абсолютные веро ности Оже-эффекта. В табл приведены вероятности перехода д электронов $K — LL$-группы в атом единицах, вычисленные различными ав рами при различных исходных предпо жениях. Абсолютные значения вероят сти для других переходов Оже могут б получены по приведенным ниже (см. 3 и 4) таблицам относительных инт сивностей. Вероятности, вычисленные нерелятивистском приближении, в обі близки друг к другу, и ими можно по зоваться в случае легких атомов. Для желых атомов релятивистские попра делаются весьма существенными: они у личивают вероятность испускания эле ронов $K — LL$-группы на 80%, а веро ность перехода $K — L_1L_1$ возрастает всл ствие этой причины более чем в чет раза.

3. Относительные инте сивности групп и лин Оже-электронов; $K — LL$-груп Наиболее полно исследованы относите ные интенсивности линий $K — LL$-гр пы. В табл. 5 собраны эксперимента ные значения относительных интенс ностей по данным различных авторов.

В табл. 6 помещены усредненные экспериментальные относительные тенсивности для всех Z, причем наибольший вес приписан измерениям 3, 8, 11, 16]. Для больших и средних Z эти цифры в достаточной мере снованы. Погрешность составляет $\sim 40\%$ для $K - L_2L_2$ и $\sim 10\%$ для альных линий. Для $Z < 50$ относительные интенсивности менее надежны ду противоречия между измерениями [2] и [32, 33]. Погрешность сь можно оценить в $30 \div 35\%$.

Таблица 6

Усредненные экспериментальные относительные интенсивности линий $K - LL$-группы

Линия	$Z=30$	$Z=40$	$Z=50$	$Z=60$	$Z=70$	$Z=80$	$Z=90$	$Z=100$
$-L_1L_1$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$-L_1L_2$	3,2	2,0	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,9
$-L_1L_3$	1,1	1,2	1,3	1,2	1,1	0,9	0,7	0,6
$-L_2L_2$	1,4	0,8	0,5	0,3	0,2	0,15	0,10	0,10
$-L_2L_3$	~ 13	~ 5	$\sim 3{,}3$	$\sim 2{,}5$	1,9	1,5	1,2	1,1
$-L_3L_3$	1,9	1,8	1,6	1,3	1,0	0,7	0,5	0,3
$-LL/K - L_1L_1$	~ 22	~ 12	~ 9	$\sim 7{,}7$	6,7	5,8	5,2	5,0

В табл. [7] экспериментальные интенсивности сравниваются с теоическими, вычисленными в различных предположениях. Из табл. 7а 7б видно, что нерелятивистская теория не дает достаточно хорошего ласия с опытом даже при сравнительно небольших значениях атомного ера Z. Уточнение теории Азаадом — Бархопом (промежуточная связь) исправило этого положения сколько-нибудь существенным образом. я $Z = 29$ отношения интенсивностей отдельных линий расходятся орией Азаада — Бархопа до пяти раз (например расхождение в пять раз идено для отношения $K - L_2L_2/K - L_1L_1$ [2]).

Для $Z = 80$ разница между результатами нерелятивистских расчетов риближениях $j - j$-связи и промежуточной связи становится ничтож- (см. графы 5 и 6 табл. 7в).

Для тяжелых элементов результаты вычислений $K - LL$-спектра релятивистском приближении, выполненные в последнее время бл. 7в), вполне удовлетворительно совпадают с данными опыта. Для 94 (табл. 7г) результаты, полученные в нерелятивистском приблиии и относящиеся к этому Z, хуже согласуются с экспериментальными ными, чем результаты расчетов, проведенных в релятивистском прижении и относящиеся к $Z = 80$. Однако с теорией промежуточной зи [4] хорошо согласуется отношение интенсивностей двух компот, из которых, согласно этой теории, должна состоять линия $K - L_1L_3$.

В табл. 8 помещены относительные интенсивности линий $K - LL$- $K - LM$-групп, вычисленные Азаадом и Бархопом [4]. Матричные менты для расчета $K - LL$-спектра были взяты ими из работы Бархо- [30], а для $K - LM$-спектра — из неопубликованной работы Рубинйна и Снайдера.

Табл. 4—8 содержат все опубликованные до конца 1959 г. теоретиче- е данные об интенсивностях линий $K - LL$-группы электронов Оже одавляющее большинство экспериментальных данных.

4. $K - LX$ и $K - XY$ группы (под X, Y подразумеваются все лочки, кроме K и L). Хотя экспериментальные данные об интенсивнох линий $K - LX$-группы содержат большие погрешности, из рассмония табл. 9 можно сделать вывод, что теория лишь весьма приближенно тветствует опыту. Для больших Z разница может быть объяснена нетом в теории релятивистских эффектов.

Таблица 7

Сравнение теоретических и экспериментальных относительных интенсивностей линий $K-LL$-группы электронов Оже*

а) $Z \leqslant 32$

Линия	Все Z	$Z=18$	$Z=26$		$Z=29$					$Z=32$			
	теор. одноэлектр. прибл.		эксперим.	теор.	эксперим.			теор.		эксперим.		теор.	
	нр; нэ [28]	нр; X [36]	[32]	нр; В; промежуточ. связь [4]	[33]	[2]		нр; В; промежут. связь [4]		[2]		нр; В; промежут. связь [4]	
$K-L_1L_1(^1S_0)$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		1,00		1,00		1,00	
$K-L_1L_2(^1P_1)$	3,54	3,26	2,3±0,2	3,62	2,8±0,2	3,1	4,4	2,84	3,49	3,3	4,2	2,70	3,48
$K-L_1L_2(^3P_0)$ (слабая)						—		0,05		—		0,05	
$K-L_1L_3(^3P_1)$						1,3		0,36		0,9		0,49	
$K-L_1L_3(^3P_2)$ (слабая)						—		0,24		—		0,24	
$K-L_2L_2(^2S_0)$	9,8	8,2	6,6±0,6	6,93	9,1±1,0	1,9	18,1	0,39	6,84	1,0	17,3	0,37	6,78
$K-L_2L_3(^1D_2)$						14,3		5,63		14,3		5,39	
$K-L_3L_3(^3P_2)$						1,9		0,79		2,0		0,97	
$K-L_3L_3(^3P_0)$ (слабая)						—		0,03		—		0,05	

б) $Z=47$

Линия	Эксперим.	Теор. (нр, В)		
		$j-j$-связь		промежут. связь
	[11]	[30]	Бархоп (1954)**	[4]
$K-L_1L_1$	1,00	1,00	1,00	1,00
$K-L_1L_2$	1,3±0,2	1,17	1,13	1,82
$K-L_1L_3$	1,3±0,2	2,25	2,26	1,66
$K-L_2L_2$	0,5±0,2	0,96	0,38	0,24
$K-L_2L_3$	3,2±0,4	2,55	4,03	4,71
$K-L_3L_3$	1,8±0,2	3,23	2,30	1,90

** По ссылке в [37].

в) $Z \approx 80$

Линия	Эксперим. $Z=80$ (см. табл. 6)	Нерелятивистская теория			Релятивистская теория		
		$Z=79$ Одноэл. прибл.; нр; Т — Ф [31]	$Z=80$		$Z=79$		$Z=80$
			промежут. связь		$j-j$-связь		
			нр; В [4]	нр; X [5]	нр; X [5]	р; В [22]	р; X [5]
$K-L_1L_1$	1,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$K-L_1L_2$	1,6	1,16	1,20	1,27	1,18	5,5	1,44
$K-L_1L_3$	0,9	2,35	2,27	2,25	2,33	5,3	0,82
$K-L_2L_2$	0,15	9,51	0,15	0,25	0,25	—	0,09
$K-L_2L_3$	1,5		4,32	5,37	5,54	—	1,46

г) $Z=94$

Линия	Эксперим. [3]	Теория, экстраполяции [4] (промежут. связь) нр; В
$K-L_1L_1(^1S_0)$	1,00	1,00
$K-L_1L_2(^1P_1)$	1,86±0,10	1,06
$K-L_1L_2(^3P_0)$	—	0,05
$K-L_2L_2(^1S_0)$	0,11±0,04	0,14
$K-L_1L_3(^3P_1)$	0,60±0,06	2,12
$K-L_1L_3(^3P_2)$	0,05±0,03	0,24
$K-L_2L_3(^1D_2)$	1,11±0,07	4,28
$K-L_3L_3(^3P_0)$	—	0,29

Таблица 8

тносительные интенсивности линий $K-LL$- и $K-LM$-групп электронов Оже, вычисленные в приближении промежуточной связи (нр; В) [4]

Линия	$Z=25$	$Z=30$	$Z=37$	$Z=47$	$Z=80$
$-L_1L_1\ (^1S_0)$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$-L_1L_2\ (^1P_1)$	2,99	2,80	2,40	1,77	1,15
$-L_1L_2\ (^3P_0)$	0,047	0,047	0,047	0,047	0,047
$-L_1L_3\ (^3P_1)$	0,24	0,40	0,80	1,42	2,03
$-L_1L_3\ (^3P_2)$	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
$-L_2L_2\ (^1S_0)$	0,41	0,38	0,32	0,24	0,15
$-L_3L_3\ (^1D_2)$	6,08	5,54	5,08	4,71	4,32
$-L_2L_3\ (^3P_0)$	0,012	0,038	0,096	0,185	0,28
$-L_3L_3\ (^3P_2)$	0,47	0,86	1,30	1,72	2,12
$-L_1M_1\ (^3S_1)$	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
$-L_1M_1\ (^1S_0)$	0,17	0,19	0,20	0,29	0,31
$-L_1M_2\ (^3P_0)$	0,005	0,006	0,007	0,011	0,013
$-L_1M_2\ (^1P_1)$	0,19	0,18	0,17	0,49	0,18
$-L_1M_3\ (^3P_1)$	0,035	0,059	0,114	0,25	0,31
$-L_1M_3\ (^3P_2)$	0,027	0,031	0,037	0,057	0,062
$-L_2M_1\ (^3P_0)$	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006
$-L_2M_1\ (^1P_1)$	0,146	0,138	0,118	0,150	0,152
$-L_3M_1\ (^3P_1)$	0,100	0,115	0,170	0,25	0,28
$-L_3M_1\ (^3P_2)$	0,023	0,024	0,024	0,033	0,035
$-L_1M_4\ (^3D_1)$		0,001	0,002	0,010	0,010
$-L_1M_4\ (^1D_2)$	—	—	0,001	0,004	0,009
$-L_1M_5\ (^3D_2)$	—	0,001	0,003	0,015	0,010
$-L_1M_5\ (^3D_3)$	—	0,002	0,005	0,022	0,022
$-L_2M_2\ (^1S_0)$	0,080	0,077	0,059	0,087	0,071
$-L_3M_2\ (^3S_1)$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$-L_3M_3\ (^1P_1)$	—	—	0,0004	0,001	0,001
$-L_3M_3\ (^3P_0)$	0,020	0,029	0,058	0,125	0,142
$-L_2M_3\ (^3P_1)$	—	0,0002	0,0004	0,0009	0,0010
$-L_3M_2\ (^3P_2)$	0,087	0,34	0,39	0,75	0,80
$-L_2M_3\ (^1D_2)$	1,08	0,93	0,88	1,035	0,93
$-L_2M_2\ (^3D_1)$	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
$-L_3M_3\ (^3D_2)$	0,015	0,016	0,088	0,60	0,70
$-L_3M_3\ (^3D_3)$	—	0,002	0,003	0,005	0,005
$-L_3M_4\ (^3P_0)$	—	—	0,0002	0,0007	0,0014
$-L_3M_4\ (^3P_1)$	—	—	0,0003	0,0012	0,0030
$-L_2M_5\ (^3P_2)$	—	—	0,0006	0,0026	0,0058
$-L_2M_4\ (^1P_1)$	—	—	0,0004	0,0014	0,0023
$-L_3M_5\ (^3D_1)$	—	—	0,0004	0,0019	0,0041
$-L_2M_4\ (^3D_2)$	—	—	0,0049	0,028	0,053
$-L_3M_4\ (^3D_3)$	—	—	0,0099	0,138	0,315
$-L_3M_5\ (^1D_2)$	—	—	0,0014	0,0055	0,0057
$-L_3M_4\ (^3F_2)$	—	—	0,0015	0,0057	0,0146
$-L_3M_5\ (^3F_3)$	—	—	0,0084	0,0225	0,040
$-L_3M_5\ (^3F_4)$	—	—	0,0135	0,070	0,137
$-L_2M_5\ (^1F_3)$	—	—	0,049	0,158	0,263
$-L_1M_i$	0,428	0,471	0,540	0,851	0,929
$-L_2M_i$	1,312	1,151	1,118	1,471	1,486
$-L_3M_i$	0,246	0,527	0,770	2,010	2,485
$\frac{-LM}{-LL}$	0,172	0,190	0,215	0,382	0,432

Таблица 9

Относительные интенсивности линий $K - LX$-группы *

Линия	Эксперимент							Теория					
	$Z = 29$ [33]	$Z = 47$ [11]	$Z = 74$ [13]	$Z = 78$ [14]	$Z = 83$		$Z = 93$ [20]	Одноэлектронное приближение		Промежуточная связь			
					[8]	***		все Z нр; нэ [23]	$Z = 47$ нр; В [30]	$Z = 29$	$Z = 47$	$Z = 76$	$Z = 83$
										нр; В [4]			
$K - L_1L_1$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$K - L_1M_1$	0,95	0,8±0,2	0,5±0,2	0,5	0,4	0,4	1,7	0,5	0,49	0,19	0,29	0,30	0,31
$K - L_1M_2$		0,8±0,2	0,4±0,2	0,3	0,5	0,3		1,0	1,24	0,19	0,20	0,19	0,19
$K - L_1M_3$			0,5±0,2	0,5	0,8	0,5				0,09	0,31	0,35	0,37
$K - L_2M_1$	1,75	0,2±0,1**						0,7	0,18	0,14	0,15	0,16	0,16
$K - L_3M_1$		1,6±0,3	0,4±0,2	—	—	⩽0,1				0,08	0,28	0,31	0,32
$K - L_2M_3$			0,25±0,1**	0,4**	0,7**	0,4**		4,5	2,5	0,96	1,04	0,95	0,93
$K - L_2M_2$		—	—	—	—	—	—			0,14	0,09	0,07	0,07
$K - L_3M_2$		1,7±0,3**	0,6±0,2	0,5**	0,7**	0,5**	1,3			0,31	0,75	0,79	0,80
$K - L_3M_3$			0,7±0,3**	0,4	1,0**	0,45**				0,05	0,73	0,82	0,85
$K - L_1M_{4,5}$	—	Совп. с $K - L_2M_1$	Совп. с $K - L_2M_3$	Совп. с $K - L_2M_3$	Совп. с $K - L_2M_3$	Совп. с $K - L_2M_3$		0,1	0,5	—	0,05	0,05	0,05
$K - L_2M_{4,5}$	—	—	—	—	—	—		1,4	0,61	—	0,19	0,27	0,32
$K - L_3M_{4,5}$	—	0,55±0,20	0,4±0,2**	0,25**	—**	0,1**				—	0,25	0,46	0,52
$K - L_1N_{1-3}$	—	Совп. с $K - L_3M_{2,3}$	Совп. с $K - L_3M_3$	Совп. с $K - L_3M_2$	Совп. с $K - L_3M_2$	Совп. с $K - L_3M_2$		0,19	—	—	—	—	—
$K - L_2N_{1-3}$	—	0,3±0,2	Совп. с $K - L_3M_{4,5}$	Совп. с $K - L_3M_{4,5}$	Совп. с $K - L_3M_3$	Совп. с $K - L_3M_3$		0,33	—	—	—	—	—
$K - L_3N_{1-3}$	—	0,55±0,20	0,15±0,1	0,3	—**	0,2**	0,2		—	—	—	—	—
$K - L_1N_{4-7} +$ $+ K - L_1O$	—	Совп. с $K - L_2M_{4,5}$	—	Совп. с $K - L_3M_{4,5}$	Совп. с $K - L_3M_3$	Совп. с $K - L_3M_3$	—	—	—	—	—	—	—
$K - L_2N_{4-7} +$ $+ K - L_2O$	—	—	—	—	Совп. с $K - L_3M_{4,5}$	Совп. с $K - L_3M_{4,5}$	—	—	—	—	—	—	—
$K - L_3N_{4-7} +$	—	—	—	—	Совп. с	Совп. с	—						

Таблица 10

Относительные интенсивности групп *K*-серии

Z	$\frac{K-LX}{K-LL}$	$\frac{K-XY}{K-LL}$	Ссылка на литер.	Примечание
26	0,20±0,01		[39]	
28	0,28		[40]	
29	0,252		[41]	
—	0,292±0,010	0,016±0,002	[42]	
—	0,30 ±0,02	0,017±0,004	[33]	
32	0,31		[6]	$K-LM$
33	0,34 ±0,07	0,013±0,004	[43]	$K-LM$ и $K-MM$
—	0,25		[44]	
35	0,33		[45]	
38	0,28		[46]	
43	0,48±0,06	0,05±0,01	[38], [47]	
47	0,49	0,054	[47]	$K-MM$
—	0,71	0,075	[11]	$\frac{K-LM}{K-LL}=0{,}63$ $\frac{K-MM}{K-LL}=0{,}058$
48	0,45	0,056	[48]	$K-MM$
49	0,417±0,016	0,076±0,008	[49]	
—	0,429±0,05	0,05 ±0,02	[38], [47]	
53	0,51±0,03*	0,035±0,010	[50]	$K-L(M,N)$ и $[(K-MM)+(K-NN)]$
54	0,51±0,04		[51]	$K-LM$
55	0,48±0,05		[51]	$K-LM$
56	0,40±0,04	0,08±0,02	[49]	
—	0,50±0,02	0,08±0,04	[52]	$K-LM$ и $K-MM$
5—58	0,32		[53]	
62	0,457		[12]	$K-LM$
6—65	0,43		[54]	$\left.\right\}K-KM$
68	0,50		[55]	
—	0,525	0,075	[56]	$K-LM$ и $K-MM$
70	0,64±0,05		[18]	
71	0,477±0,03	0,10±0,04	[57]	
74	0,585		[13]	$K-LM$ и $K-LN$
78	0,82	0,25**	[58]	$K-LM$, $K-LN$ и $K-MM$ $K-LM/K-LL\sim0{,}61$
—	0,58		[14]	$K-LM$ и $K-LN$
80	0,71±0,015		[49]	
8—81	0,53±0,06		[59]	
81	0,55		С. Херландер, цит. в [18]	
83	0,64		[8]	
—	0,52		[16]	$K-LM$
—	⩾0,4		[35]	
84	0,55±0,03		[18]	
—	0,40		Р. Хофф, цит. в [18]	
93	0,58±0,03	0,085±0,008	[20]	$\frac{K-MM}{K-LL}=0{,}046$

---

* Частично опираясь на результаты [51].

** Согласно [49] измеренное в [58] значение равно 0,025.

В табл. 10 приведены измеренные отношения $K-LX\,/\,K-l$
$K-XY/K-LL$ для различных Z. Эти отношения изображены на р
и 3. На тех же рисунках помещены также теоретические кривые
отношений $K-LX/K-LL$, $K-LM/K-LL$, $K-XY/K-LL$ и $K-MM/$
LL, по расчетам [28] и [4]. Кроме теоретических данных, указанных в таб

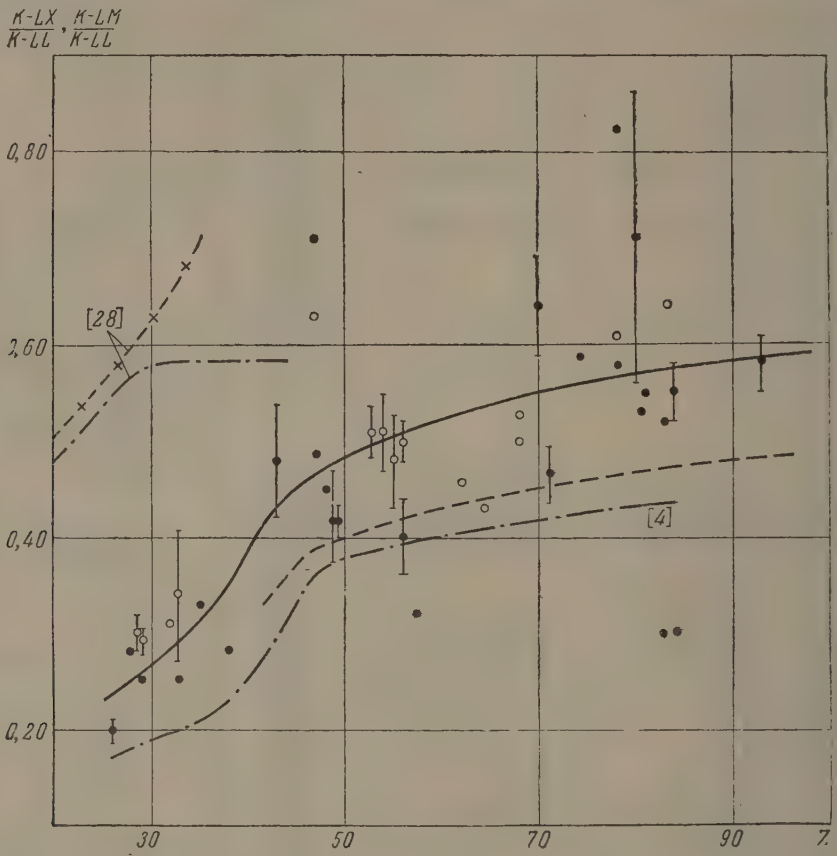


Рис. 2. Отношения $\frac{K-LM}{K-LL}$ (светлые точки) и $\frac{K-LX}{K-LL}$ (черные точки) для различных Z. Сплошная линия — усредненная экспериментальная кривая для $\frac{K-LX}{K-LL}$, пунктир — то же для $\frac{K-LM}{K-LL}$. Штрих-пунктир — теоретические кривые [4 и 28] для $\frac{K-LM}{K-LL}$; пунктир с крестиками — то же для $\frac{K-LM}{K-LL}$ [28]

9 и на рис. 2, 3, существуют еще расчеты Рубинштейна и Снайдера (
и неопубликованные работы). Они дают:

для $Z = 18$ $(K-L_1M):(K-L_{2+3}M):(K-LL) = 0{,}04:0{,}11:1$
для $Z = 47$ (по ссылке в [38]) : $(K-LL):(K-LX):(K-XY$
$= 1{,}000:0{,}312:0{,}022$.

Величина 0,312 значительно меньше экспериментальных значе
в этой области Z.

Различные теоретические данные расходятся между собой, что, вер
но, связано с ошибками в расчетах, а не с различием в исходных пре
сылках. На рис. 2 и 3 проведены кривые, усредненные по эксперимент
ным данным. В случае одинаковой точности измерений более поздним
зультатам приписывался наибольший вес. Погрешности для $(K-L$

$(K-LL)$ составляют $\sim 5 \div 10\%$ в середине кривой и $\sim 10 \div 15\%$ у ее краев, для $K-XY/K-LL \sim 20 \div 25\%$.

Существенным обстоятельством является то, что $K-LM$-, $K-LN$- и $K-LO$-спектры частично перекрываются для всех атомов, в которых имеются N- или O-электроны. Поэтому во всех работах, где авторы указывают, что ими измерено отношение $K-LM/K-LL$, они на самом деле измеряли в лучшем случае

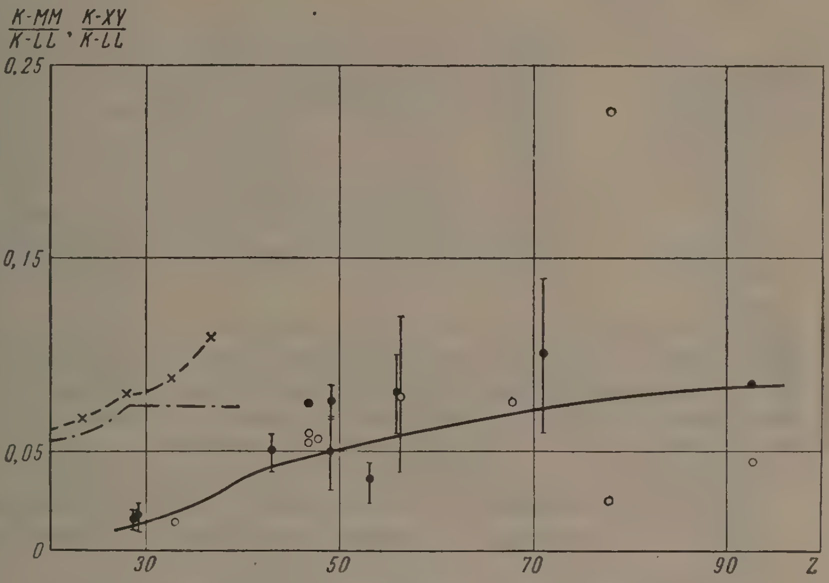


Рис. 3. Отношение $\frac{K-MM}{K-LL}$ (светлые точки) и $\frac{K-XY}{K-LL}$ (черные точки). Сплошная линия — примерное положение средней кривой для различных Z. Теоретические кривые по [28]: штрих-пунктир $\frac{K-MM}{K-LL}$ и пунктир с крестиками $\frac{K-XY}{K-LL}$

$$\frac{(K-LM)+(K-L_1(N+O))}{K-LL}, \text{ а для } Z>72 - \frac{(K-LM)+(K-L_{1+2}(N+O))}{K-LL}.$$

При относительно малых Z и слабом разрешении измеренные отношения являются фактически отношениями $K-LX/K-LL$. При больших Z в случае достаточно хорошего разрешения можно на основании табл. 11 внести поправку в измеренное значение $K-LM/K-LL$ для нахождения $K-LX/K-LL$ (например, для данных [8]). Это обстоятельство было учтено при вычислении положения усредненной кривой на рис. 2. Кривая $K-LX/K-LL$ резко отличается от прямой, которую проводили в соответствующем случае авторы обзоров [10, 18, 37] и др., и приближается по форме к теоретической кривой $K-LM/K-LL$, найденной в [4], проходя, однако, выше ее. Так же отличается от [10] кривая рис. 3.

Табл. 11 получена на основании экспериментальных работ [8, 11, 13, 14, 16, 20] и предположений, что отношения $K-LN/K-LM$ и $K-LO/K-LN$ порядка $0{,}2 \div 0{,}25$ (аналогично тому, что имеет место в случае внутренней конверсии [60]) и что $(K-L_1N):(K-L_2N): :(K-L_3N) \approx (K-L_1M):(K-L_2M):(K-L_3M)$, исходя из той же аналогии).

Таблица 11

Усредненные значения относительных интенсивностей линий $K-LX$-группы

Линия	$Z=47$	$Z=74$	$Z=83$
$K-L_1L_1$	1,00	1,00	1,00
$K-L_1M_1$	0,5	$\sim$0,45	0,4
$K-L_1M_2$	$\sim$0,25	0,3	$\sim$0,35
$K-L_1M_3$	0,3	0,3	$\sim$0,35
$K-L_1M_{4+5}$	$<$0,05	$<$0,05	$<$0,05
$K-L_2M_1$	$\sim$0,15	$\sim$0,15	$\sim$0,15
$K-L_2M_2$	$\sim$0,05	$<$0,05	$<$0,05
$K-L_2M_3$	0,8	0,4	$\sim$0,35
$K-L_2M_{4+5}$	0,1	$\sim$0,05	$\sim$0,05
$K-L_3M_1$	$\sim$0,25	0,2	0,1
$K-L_3M_2$	0,5	0,4	$\sim$0,35
$K-L_3M_3$	0,5	$\sim$0,45	0,4
$K-L_3M_{4,5}$	0,3	0,1	0,1
$\Sigma K-LM$	$\sim$3,75	$\sim$2,85	2,65
$K-L_1M : K-L_2M : K-L_3M$	1 : 1 : 1,4	1 : 0,6 : 1,05	1 : 0,5 : 0,85
$K-L_1N_{1-3}$	0,2	0,2	0,2
$K-L_1N_{4-7}$	—	—	—
$K-L_2N_{1-3}$	0,2	0,1	0,1
$K-L_2N_{4-7}$	$\sim$0,05	$<$0,05	$<$0,05
$K-L_3N_{1-3}$	0,3	0,2	$\sim$0,15
$K-L_3N_{4-7}$	$\sim$0,05	$<$0,05	$<$0,05
$K-LO$	—	$\sim$0,1	$\sim$0,1
$\Sigma K-L(N+O)$	0,8	$<$0,65	0,6
$K-LX$	$\sim$4,55	3,5	$\sim$3,25
$K-L(N+O)/K-LM$	$\sim$0,21	$\sim$0,23	$\sim$0,23
$K-LL/K-L_1L_1$	$\sim$9,7	$\sim$6,3	$\sim$5,65
$K-LM/K-LL$	$\sim$0,39	$\sim$0,46	$\sim$0,47
$K-LX/K-LL$	$\sim$0,47	$\sim$0,55	$\sim$0,57

Эти предположения не противоречат данным экспериментальных работ. Для разделения некоторых совпадающих линий использовались теоретические отношения их интенсивностей. Отношение $K-LX/K-LL$ взято по рис. 2. Найденное отношение $K-LM/K-LL$ близко к вычисленному Азаадом и Бархопом [4], а отношение $(K-L_1M):(K-L_2M):(K-L_3M)$ отличается от [4] возрастанием доли $K-L_1M$ по мере роста Z.

В табл. 12 помещены расчеты, проведенные в работе Пинчерле [28] для $K-XY$ группы; более точных расчетов нет. Скудные экспериментальные данные об интенсивностях отдельных линий $K-XY$-группы имеются лишь в работах [11] и [20].

Суммарная вероятность $(K-LX)+(K-XY)$-переходов Оже была вычислена Моховым и Уриным [61] для $Z\sim47$ (в нерелятивистском приближении с водородоподобными функциями). Из их вычислений следует, что вероятность

$$W_a(K-LX+K-XY)=17{,}6\cdot10^{-3}\ \text{ат. ед.}$$

или, если $W_a(K-LL)$ взять по [30], то $\frac{(K-LX)+(K-XY)}{K-LL}=0{,}625$, что значительно ближе к экспериментальным данным, чем результат Пинчерле (0,82). Однако метод [61] не дает возможности вычислять интенсивности отдельных линий.

5. *L*-серия. Отношения интенсивностей линий, принадлежащих группам L_1-XY, L_2-XY и L_3-XY, зависят от относительного числа первичных вакансий в данной подоболочке и различны при раз-

Таблица 12

Относительные интенсивности линий $K-XY$-группы

Линия	Теор. [28] нр; нэ; все Z	Эксперим. [11] $Z=47$	Линия	Теор. [28] нр; нэ; все Z	Эксперим. [11] $Z=47$
$-L_1L_1$	1,00	1,00	$K-M_{4,5}N_1$	0,004	
$-M_1M_1$	0,06		$K-M_{4,5}N_{2,3}$	0,06	
$-M_1M_{2,3}$	0,21	0,18±0,10	$K-N_1N_1$	0,004	
$-M_1M_{4,5}$	0,01		$K-N_1N_{2,3}$	0,01	
$-M_1N_1$	0,02		$K-N_{2,3}N_{2,3}$	0,02	
$-M_1N_{2,3}$	0,06	0,05	$K-MM/K-LL$		
$-M_{2,3}M_{2,3}$	0,53	0,3±0,02	для $Z>29$	0,075	0,058
$-M_{2,3}M_{4,5}$	0,24	0,05			
$-M_{2,3}N_1$	0,05		$K-XY/K-LL$		
$-M_{2,3}N_{2,3}$	0,16		для $Z=36$	0,103	
$-M_{4,5}M_{4,5}$	0,02				

чных способах возбуждения. Например, если Оже-переходы следуют конверсией в L-оболочке γ-лучей мультипольности $M1$, то линии $L_1-X_iY_j$ дут интенсивнее, чем после γ-переходов мультипольности $E2$, когда кансии в L_1-оболочке почти не образуются. С другой стороны, относительсе интенсивности линий в пределах одной и той же группы (например, ний $L_2-X_iY_j$ с разными i и j) не зависят от способов возбуждения. нако исследования их относительных интенсивностей до сих пор почти производились. Имеющиеся данные см. в разделе VI.

IV. Выход флуоресценции для K-слоя

Выход K-флуоресценции ω_K определяется как отношение

$$\omega_K=\frac{W_{XK}}{W_{XK}+W_{aK}}, \tag{10}$$

е W_{XK} — вероятность рентгеновского излучения K-серии; W_{aK} — веятность испускания электронов Оже K-серии.

Выход Оже a_K определяется как отношение $\frac{W_{aK}}{W_{XK}+W_{aK}}$.

Выход флуоресценции ω_K удобно представить в следующем виде. к как вероятность рентгеновского излучения пропорциональна Z^4, а оятность Оже-эффекта слабо зависит от Z, то (10) можно переписать виде

$$\omega_K=\frac{aZ^4}{aZ^4+b} \text{ или } \left(\frac{\omega_K}{1-\omega_K}\right)^{\frac{1}{4}}=BZ \quad \left(B=\frac{a}{b}\right). \tag{11}$$

Для учета экранирования Z заменяется на $Z-\sigma$ и, следовательно, учетом экранирования

$$[\omega_K/(1-\omega_K)]^{\frac{1}{4}}=-A+BZ \qquad (\text{где } A=\sigma B).$$

И, наконец, полагая, что учет релятивистских эффектов соответствузамене Z на $Z(1-\alpha Z^2)$, получаем [62]:

$$[\omega_K/(1-\omega_K)]^{\frac{1}{4}}=-A+BZ-CZ^3 \quad (C=\alpha A). \tag{12}$$

Константы A, B и C определяются по экспериментальным данным помощи метода наименьших квадратов.

Эмпирические и полуэмпирические кривые для выхода K-флуоресц
ции и значения констант A, B и C были опубликованы в ряде работ [
18, 37, 38, 49, 62, 63, 64].

В табл. 13 приводятся значения констант A, B и C в формуле (1
найденные по методу наименьших квадратов. В табл. 14 экспериментал
ные значения последних лет (1956—1959 гг.) * сравниваются со значения
ω_K, вычисленными по формуле (12
константами из [10] и [38].

Таблица 13

Значения констант в уравнении (12), найденные различными авторами

Константа	Бархоп, 1955 [63]	Лаберриг, Радваньи, 1956 [38]	Хагедорн, Вапстра, 1959 [10]
$A \cdot 10^2$	4,4	2,17	6,4
$B \cdot 10^2$	3,46	3,318	3,40
$C \cdot 10^6$	1,35	1,14	1,03

Нельзя сказать, что полуэмпир
ческая кривая 1959 г. [10] лучше с
ответствует новым опытам, чем с
нованная на более ранних измер
ниях кривая 1956 г. [38].

В области $23 \leqslant Z \leqslant 57$ крив
близки друг к другу. Обе они дают к
выход K-флуоресценции, так и вых
Оже с точностью не хуже, чем 10
на краях это области и дают совп
дающие данные при $Z \sim 40 \div 4$
Данные работ [10] и [38] по выходу флуоресценции для $Z < 23$ и выхо
Оже для $Z > 57$ значительно расходятся между собой и с эксперименто
в особенности при малых Z. Для $Z < 20$ различные эксперименты да
значения ω_K, расходящиеся по пяти раз. Для $Z > 90$ вдвое отличаютс
измеренные в [12] и [20] значения выхода Оже a_K.

Таблица 14

Выход K-флуоресценции (сравнение экспериментальных данных 1956—1959 гг. с результатами вычислений по формуле (12))

Z	Эксперимент		Константы по [10]	Константы по [38]
10	0,043±0,004	[65]	0,006	0,009
12	0,008±0,003	[66]	0,014	0,020
13	0,008±0,003	[65]	0,020	0,028
13	0,045±0,002	[67]		
22	0,18 ±0,01	[68]	0,170	0,191
23	0,304±0,013	[67]	0,199	0,220
23	0,23 ±0,02	[69]		
24	0,219±0,012	[70]	0,229	0,250
25	0,308±0,015	[65]	0,261	0,280
26	0,308±0,015	[64]	0,293	0,311
27	0,31 ±0,01	[71]	0,327	0,343
28	0,366±0,011	[64]	0,359	0,376
28	0,33 ±0,02	[72]		
29	0,39 ±0,02	[72]	0,392	0,409
29	0,410±0,012	[64]		
29	0,42 ±0,02	[69]		
30	0,44 ±0,02	[72]	0,426	0,442
30	0,446±0,012	[64]		
31	0,47 ±0,02	[69]	0,458	0,471
31	0,53 ±0,03	[73]		

Z	Экперимент		Константы по [10]	Кон танъ по [
40	0,70 ±0,92	[64]	0,696	0,69
41	0,73 ±0,02	[64]	0,715	0,7
42	0,73 ±0,02	[64]	0,733	0,7
43	0,70 ±0,03	[38]	0,750	0,74
45	0,786±0,015	[64]	0,780	0,77
46	0,790±0,014	[64]	0,793	0,78
47	0,821±0,015	[64]	0,805	0,80
48	0,827±0,014	[64]	0,817	0,81
49	0,87 ±0,03	[66]	0,828	0,82
50	0,836±0,015	[74]	0,838	0,8
50	0,846±0,012	[64]		
53	0,91 ±0,03	[50]	0,863	0,8
57	0,88 ±0,01	[75]	0,889	0,88
68	0,955±0,022	[55]	0,932	0,92
70	0,936±0,010	[18]	0,937	0,93
84	0,942±0,005	[18]	0,958	0,95
92	0,967±0,010	[18]	0,963	0,95
93	0,938±0,010	[20]	0,963	0,9

Результаты работ Фрея и др. [65] — Рейтмаейра и др. [66] не отли
чаются точностью. Однако значение $\omega_K = 0{,}045 \pm 0{,}002$, найденное Су
зором и Шарпаком [67] для алюминия, вероятно, правильно** и свидетел

---

* Данные до 1956 г. см. в [18] и [38].

** Это мнение об относительной ценности различных работ по измерению ω_K при
надлежит А. А. Константинову, которого автор благодарит за обсуждение данно
вопроса.

вует о том, что значения ω_K при малых Z, даваемые полуэмпирическими ивыми [38] (1956 г.) и, в особенности, [10] (1959 г.), занижены.

Для справок в табл. 15 даются значения ω_K по [10]. Авторы [10] оцеивают ошибку в 0,005 независимо от Z, в действительности при $Z < 30$ $Z > 90$ она в два — три раза больше.

Таблица 15

Выход флуоресценции для K-слоя по полуэмпирической кривой [10]

Z	ω_K	Z	ω_K	Z	ω_K	Z	ω_K
14	0,027	36	0,605	58	0,895	80	0,954
16	0,049	32	0,653	60	0,904	82	0,956
18	0,081	40	0,696	62	0,913	84	0,958
20	0,120	42	0,733	64	0,920	86	0,959
22	0,170	44	0,766	66	0,926	88	0,961
24	0,229	46	0,793	68	0,932	90	0,962
26	0,293	48	0,817	70	0,937	92	0,963
28	0,359	50	0,838	72	0,941	94	0,964
30	0,426	52	0,855	74	0,945	96	0,965
32	0,490	54	0,870	76	0,948	98	0,966
34	0,550	56	0,883	78	0,952	100	0,967

Дальнейшее экспериментальное уточнение ω_K для различных Z имеет ень большое значение. Отмечались случаи [62], когда ошибка в ω_K а 10% привела к ошибкам в измерении отношения K/L-захвата в 250%.

Используя табл. 6 и 15 и рис. 2 и 3, а также данные по относительным нтенсивностям линий рентгеновского излучения K-серии [10], можно ычислить число дырок в каждом из подслоев L-оболочки, возникающих ри заполнении одной вакансии в K-оболочке. Результаты приведены на ис. 4. Расчет приводится, например, для n_{K-L_2} по формуле:

$$n_{K-L_2} = (1-\omega_K)\frac{2(K-L_2L_2)+(K-L_2L_1)+(K-L_2L_3)+(K-L_2X)}{(K-LL)+(K-LX)+(K-XY)} + \\ + \omega_K \frac{W_{X(L_2-K)}}{W_{XK}}. \qquad (13)$$

В качестве промежуточных значений были использованы усредненные начения отношений:

$$(K-L_1X):(K-L_2X):(K-L_3X) \text{ (табл. 16).}$$

ни получены интерполяцией и экстраполяцией данных табл. 11. Для очки $Z=30$ взято: $(K-L_2X):(K-L_3X)$ по [4], а $K-L_1X/K-L_{2,3}X$ — реднее между [4] и [33]. Отношения имеют погрешность порядка $5 \div 10\%$. той же таблице помещено входящее в [13] число вакансий в каждом подлое на 1 электрон K-серии. Погрешности — также $5 \div 10\%$. Погрешость в данных рис. 4 — порядка одной трети от величины n_{K-L_i}. Сумма $\sum n_{K-L_i}$, даваемая рис. 4, примерно на 5% выше значений, приводимых инком [77]. Для $Z \geqslant 50$ n_{K-L_1} по рис. 4 почти не отличается от [10].

Для теоретического расчета выхода K-флуоресценции надо вычислить ероятность Оже-переходов и радиационных переходов K-серии. Впервые то было сделано Венцелем [27]. Вычисления в нерелятивистском прилижении Бархопа [4] и Пинчерле [28] дали $B = 0{,}032$ в формуле (11). олее точные расчеты были выполнены только для отдельных изолироанных значений атомного номера Z. Согласно работе Рубинштейна и

Снайдера [36] (расчеты в нерелятивистском приближении, учет экранирования при помощи самосогласованного поля Хартри) дали $\omega_K = 0{,}13$, 0,67 и 0,8 для $Z = 18$, 36 и 47 соответственно. Вычисления в релятивистском приближении с водородоподобными волновыми функциями Месси и Бархопа [29, 76] показали, что релятивистский эффект увеличивает выход Оже (т. е. величины $1 - \omega_K$) вдвое для $Z = 79$ и на 20% для $Z = 47$.

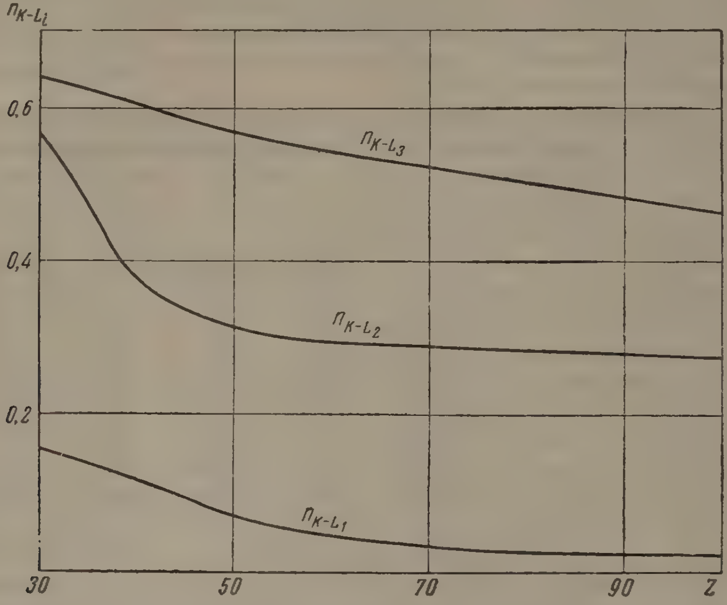


Рис. 4. Число дырок в L-подслоях, создаваемых при переходах на одну вакансию в K-слое

Таблица 16

Усредненные данные для отношений $\frac{K - L_1X}{K - LX}$, $\frac{K - L_2X}{K - LX}$ и $\frac{K - L_3X}{K - LX}$ и числа вакансий в L-подоболочках, вызванных Оже-переходами в расчете на один Оже-электрон K-серии

Z	$\frac{K-L_1X}{K-LX}$	$\frac{K-L_2X}{K-LX}$	$\frac{K-L_3X}{K-LX}$	Вакансии от Оже-переходов в подоболочках		
				L_1	L_2	L_3
30	0,28	0,49	0,23	0,28	0,77	0,68
40	0,29	0,37	0,34	0,38	0,60	0,68
50	0,30	0,29	0,41	0,45	0,50	0,68
60	0,33	0,26	0,41	0,50	0,45	0,65
70	0,37	0,24	0,39	0,55	0,43	0,59
80	0,40	0,23	0,37	0,60	0,43	0,53
90	0,43	0,21	0,36	0,65	0,43	0,46
100	0,45	0,20	0,35	0,70	0,45	0,40

Наконец, в работе Азаада [5] найдено, что для $Z = 80$ $\omega_K = 0{,}961$ (вычисления в релятивистском приближении, учет экранирования при помощи самосогласованного поля с поправками на обмен). При вычислении ω_K в [5] были использованы следующие величины: $W_a(K - LL) = 49{,}19 \cdot 10^{-3}$ (ат. ед.)$^{-1}$ (см. табл. 4); $W_X(K - L) = 1{,}713$ (ат. ед.)$^{-1}$ ([5]) (здесь $W_X(K - L)$ — вероятность рентгеновского излучения $K - L$) и олная вероятность рентгеновского излучения K-серии $W_{X,\,K} = 2{,}186$ ат. ед.)$^{-1}$ [5,76]. В соответствии с расчетами Пинчерле [28] было принято

$$\frac{(K - LX) + (K - XY)}{K - LL} = 0{,}82.$$

Значение 0,961 несколько превышает экспериментальное среднее для $Z = 80$. Однако, если $\frac{(K - LX) + (K - XY)}{K - LL}$ взять из рис. 2 и 3, то получим $\omega_K = 0{,}955$, т. е. ближе к данным табл. 15.

V. Переходы Костера—Кронига

Частным случаем Оже-эффекта являются переходы, при которых дырка еремещается из одной подоболочки в другую, оставаясь в пределах той же самой оболочки. Такие переходы называются переходами Костера — Кронига. При этих переходах из внешних оболочек атома выбрасываются лектроны очень малых энергий. Энергетически возможны, например, ереходы $L_1 - L_2N$, $L_1 - L_3M_{4,5}$ и т. д., но не для всех значений Z. Так, ереход $L_1 - L_3M_5$ возможен только для тех значений Z, для которых разность энергий связи для L_1- и L_3-оболочек превосходит энергию связи M-электрона в атоме $Z + 1$. Для указанного (и наиболее важного) случая $L_1 - L_3M_5$-переходов должно быть $Z < 50$ или $Z > 73$. Вероятность переходов подобного типа возрастает с увеличением энергии выбрасываемого электрона.

С эффектом Костера — Кронига связаны многие важные явления рентгеновской спектроскопии: при $Z > 73$ резко увеличиваются ширины и уменьшаются относительные интенсивности рентгеновских линий, связанные с переходом с L_1-уровня, и появляются интенсивные сателлитные рентгеновские линии L-серии [78—82].

Таблица 17

Области значений Z, в которых возможны важнейшие переходы Костера—Кронига L- и M-серий

Переход	Z	Переход	Z	Переход	Z	Переход	Z
а) $L - LX$-группа							
$L_1 - L_3M_1$	$\leqslant 32$	$L_2 - L_3M_1$	Ни при каких Z	$L_1 - L_2M_1$	$\leqslant 29$	$L_1 - L_2N_1$	$\leqslant 70$
$L_1 - L_3M_2$	$\leqslant 36$	$L_2 - L_3M_2$		$L_1 - L_2M_2$	$\leqslant 33$	$L_1 - L_2N_2$	$\leqslant 76$
$L_1 - L_3M_3$	$\leqslant 36$ и $\geqslant 91$	$L_2 - L_3M_3$	$\leqslant 99$	$L_1 - L_2M_3$	$\leqslant 34$	$L_1 - L_2N_3$	$\leqslant 80$
$L_1 - L_3M_4$	$\leqslant 49$ и $\geqslant 77$	$L_2 - L_3M_{4,5}$	$\leqslant 30$ и $\geqslant 91$	$L_1 - L_2M_4$	$\leqslant 40$	$L_1 - L_2N_4$	$\leqslant 91$
$L_1 - L_3M_5$	$\leqslant 50$ и $\geqslant 74$			$L_1 - L_2M_5$	$\leqslant 42$	$L_1 - L_2N_5$	$\leqslant 94$
$L_1 - L_2N_{6,7}$; $L_1 - L_2O$; $L_1 - L_3(N, O)$ и $L_2 - L_3(N, O)$ возможны при всех значениях Z, при которых имеются N- и O-электроны.							
б) $M - MX$-группа							
$M_1 - M_2M_{4,5}$	$\leqslant 33$	$M_1 - M_3M_{4,5}$	$\leqslant 33$	$M_2 - M_4M_{4,5}$	$\leqslant 34$	$M_3 - M_5N_5$	$\leqslant 90$
$M_1 - M_2N_1$	$\leqslant 46$	$M_1 - M_3N_1$	$\leqslant 49$	$M_3 - M_4N_{4,5}$	$\leqslant 84$	$M_3 - M_5N_4$	$\leqslant 88$
$M_1 - M_2N_{2,3}$	$\leqslant 52$	$M_1 - M_3N_5$	$\leqslant 86$	$M_3 - M_4N_3$	$\leqslant 70$	$M_3 - M_5N_3$	$\leqslant 76$
$M_1 - M_2N_{4,5}$	$\leqslant 70$	$M_1 - M_5M_5$	$\leqslant 44$	$M_3 - M_4N_2$	$\leqslant 65$	$M_3 - M_5N_2$	$\leqslant 70$
$M_1 - M_2N_{6,7}$	$\leqslant 90$	$M_2 - M_3M_{4,5}$	$\leqslant 47$ и $\geqslant 66$	$M_3 - M_4N_1$	$\leqslant 54$	$M_3 - M_5N_1$	$\leqslant 56$
$M_1 - M_4M_{4,5}$	$\leqslant 42$	$M_2 - M_4N_1$	$\leqslant 87$	$M_3 - M_4M_{4,5}$	$\leqslant 35$	$M_3 - M_5M_5$	$\leqslant 36$

Теоретический расчет вероятности переходов Костера — Кронига и их вклада в ширины энергетических уровней был выполнен только для $Z = 79$ [31]. Некоторые приближенные результаты были получены в [28].

В табл. [17] указаны области значений Z, в которых возможны переходы Костера — Кронига L- и M-серий. Отношение числа вакансий, заполняемых при переходах Костера — Кронига, к общему числу первичных вакансий в данном подслое называется выходом Костера — Кронига и обозначается $f_{X_i X_j}$; $f_{X_i X_j}$ указывает относительную вероятность перехода дырки из подоболочки X_i в подоболочку X_j.

Название «выход Оже» сохраняется обычно только для тех переходов при которых первичная и вторичная вакансии оказываются в различных оболочках. Сумма выходов Оже, Костера — Кронига и флуоресценции равна единице для каждого подслоя.

VI. Выход флуоресценции для *L*-оболочки

Рассчитать и составить таблицы зависимости выхода флуоресценции от атомного номера Z удается лишь для каждого из трех L-подслоев: ω_{L1}, ω_{L2} и ω_{L3}. Средний выход флуоресценции для L-слоя в целом $\overline{\omega}_L$ для данного Z может оказаться различным при различной постановке опытов или при распаде различных изотопов. Это происходит потому, что при внутренней конверсии γ-излучения различной мультипольности и энергии, при L-захвате с различной энергией перехода и при возбуждении атомов рентгеновыми лучами или частицами распределение первичных вакансий по трем оболочкам неодинаково.

Введем следующие обозначения: n_1, n_2 и n_3 — относительные числа первичных вакансий в трех L-подоболочках, причем

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1; \tag{14}$$

ω_1, ω_2, ω_3 — выход флуоресценции для каждого из трех подслоев; a_1, a_2 и a_3 — соответственно выход Оже; f_{12}, f_{13} и f_{23} — выход Костера — Кронига, т. е. относительная вероятность перехода дырки из L-подоболочки, обозначенной первым индексом, в подоболочку, обозначенную вторым индексом; X_1, X_2 и X_3 — числа квантов, соответствующих по энергиям рентгеновским переходам на каждый из трех подуровней L-оболочки; A_1, A_2 и A_3 — числа электронов Оже.

Тогда средний выход флуоресценции $\overline{\omega}_L$ и средний выход Оже $\overline{a}_L$ (число квантов и электронов Оже на одну первичную вакансию в L-оболочке) будут:

$$\overline{\omega}_L = X_1 + X_2 + X_3 \quad \text{и} \quad \overline{a}_L = A_1 + A_2 + A_3, \tag{15}$$

причем

$$\begin{aligned} X_1 &= \omega_1 n_1; & A_1 &= a_1 n_1; \\ X_2 &= \omega_2 (n_2 + f_{12} n_1); & A_2 &= a_2 (n_2 + f_{12} n_1); \\ X_3 &= \omega_3 [n_3 + f_{13} n_1 + f_{23}(n_2 + f_{12} n_1)]; & A_3 &= a_3 [n_3 + f_{13} n_1 + f_{23}(n_2 + f_{12} n_1)]. \end{aligned} \tag{16}$$

Число рентгеновских переходов, например, на уровень L_2 по (16) определяется числом первичных вакансий в L_2-оболочке n_2 и числом дырок, перешедших из L_1-оболочки в L_2-оболочку, $f_{12} \cdot n_1$, и т. д.

Из требования

$$\overline{\omega}_L + \overline{a}_L = 1 \tag{17}$$

при любых $n_i \geqslant 0$, совместимых с (14), следуют три очевидных тождества:

$$\omega_3 + a_3 = 1; \quad \omega_2 + a_2 + f_{23} = 1; \quad \omega_1 + a_1 + f_{12} + f_{13} = 1. \tag{18}$$

Если при возбуждении фотонами их энергия превышает $E(L_3)$, но меньше $E(L_2)$, то $n_1 = n_2 = 0$ и величина ω_3 может быть измерена независимо.

При возбуждении L-оболочки мягкими рентгеновыми лучами $n_1 : n_2 : n_3 \approx 1 : 2 : 3$ [63]. При возбуждении электронами $n_1 : n_2 : n_3 \approx$

1 : 1 : 2 [63]. При внутренней конверсии и при электронном захвате энергией перехода меньше энергии связи K-оболочки $n_1 : n_2 : n_3$ про- рционально коэффициентам конверсии в L-подслоях или отношению ектронного захвата из L-подслоев.

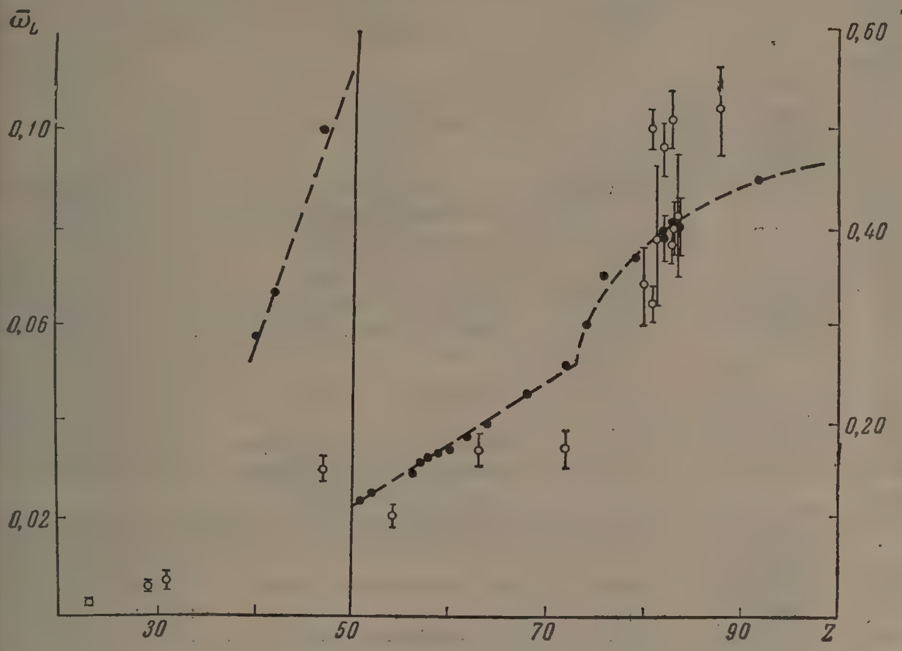


Рис. 5. Средний выход флуоресценции для L-слоя. Черные точки и пунктир — $\bar{\omega}_L$ при возбуждении мягкими рентгеновыми лучами [83]; светлые точки — $\bar{\omega}_L$, найденное из радиоактивных распадов. Для $Z < 50$ шкала ординат растянута в пять раз

Если энергетически возможна конверсия на K-оболочке или K-захват, к числу вакансий, созданных конверсией или захватом из L-слоя, дует добавить число вакансий в L-слое, создаваемое переходами K — L, считанное при помощи рис. 4.

На рис. 5 приведены значения среднего выхода флуоресценции $\bar{\omega}_L$, денные различными авторами. Черные точки и пунктир на рис. 5 дставляют собой результаты Лая [83], полученные при возбуждении мов рентгеновыми лучами: $n_1 : n_2 : n_3 = 1 : 2 : 3$ (или 1 : 1,7 : 2,6 по нке [81]). Светлые точки — $\bar{\omega}_L$, найденное из радиоактивных распа- (данные взяты из табл. 18).

Для $Z < 80$ $\bar{\omega}_L$, найденное из радиоактивного распада, оказывается етно ниже, чем при возбуждении рентгеновыми лучами. Для $Z > 80$, первый взгляд, картина обратная. Однако в [82] указывается, что вете новых измерений числа первичных вакансий ThC′ величина $= 0{,}50$ для $Z = 81 \div 83$, по-видимому, несколько завышена.

Из табл. 18 видно, что в тех случаях, когда возбуждается K-оболочка, едствие радиационных переходов $K - L_2$ и $K - L_3$ отношение $n_1 : n_2 : n_3$ бо зависит от характера первичного возбуждения. Кроме того, можно етить, что для $Z \sim 82$ среднее значение ω_L случайно оказывается иблизительно одинаковым при различных способах возбуждения.

Методы определения выходов Оже, флуоресценции и Костера — Кро- а для L-подоболочек наиболее подробно изложены в работах Росса и др.] и Кинси [93].

Величинами, измеряемыми на опыте, являются отношения: $: A_2 : A_3$, $X_1 : X_2 : X_3$ и средний выход флуоресценции $1 - \bar{a}_L = \bar{\omega}_L$.

Таблица 18

Средний выход флуоресценции для L-оболочки $\bar{\omega}_L$ для различных Z, полученны при исследовании радиоактивных распадов

Z (дочернее ядро)	$\bar{\omega}_L$	Ссылка на литературу	Вид распада	Возбуждение подслоев	$\bar{\omega}_L$ по рис. 5	$\bar{\omega}_L$ по кривой
23	0,0024±0,0003	[69]	Эл. захват Cr^{51}	1 : 2,1 : 2,4	—	—
29	0,0056±0,0008	[69]	» » Zn^{65}	1 : 2,1 : 2,4	—	—
31	0,0064±0,0009	[69]	» » Ge^{71}	1 : 2,1 : 2,4	—	—
47	0,029 ±0,003	[84, 85, 77]	» » Cd^{109} $E3$-конверсия в Ag^{109}	1 : 1,8 : 2,8	0,047	0,0
54	0,10±0,01	[86]	Эл. захват Cs^{131}	1 : 1,5 : 2,8	0,08	0,14
63	0,17±0,02	[87]	Эл. захват Cd^{153}*	1 : 0,45 : 0,75	0,155	0,1
72	0,17±0,02	[88]	Эл. захват Ta^{179}**	1 : 6 : 9	0,23	0,2
80	0,34±0,04	[89]	Эл. захват Tl^{204}	1 : 1,7 : 2,3	0,35	0,3
80	0,37±0,04	[90]	Конверсия (гл. обр. $E2$) в Hg^{199}	1 : 3,3 : 3,5	0,35	0,3
81	0,50±0,02	[24]	$M1$-конверсия в Tl^{208}	1 : 0,1 : 0,01	0,39	0,3
81	0,39±0,08	***		1 : 0,1 : 0,01	0,39	0,3
81	0,32±0,02	[82]		1 : 0,1 : 0,01	0,39	0,3
82	0,39±0,02	[72]	Возбужд. рентген. лучами	~1 : 2 : 3	0,39	0,4
81—83 (средн.)	0,48±0,02	[23]	Конверсия (гл. обр. $M1$) в Tl^{208}, Bi^{212}, Pb^{208}	1 : 0,5 : 0,8	0,39	0,4
83	0,51±0,03	[24]	Конверсия (гл. обр. $M1$) в Bi^{212}	1 : 1,5 : 2,8	0,38	0,4
	0,40±0,03	[82]		1 : 1,5 : 2,8	0,38	0,4
83	0,40±0,02	***	$M1$-конверсия в Bi^{210}	1 : 0,1 : 0,01	0,41	0,4
83	0,41±0,07	****		1 : 0,1 : 0,01	0,41	0,4
83	0,38±0,02	[91]		1 : 0,1 : 0,01	0,41	0,4
88	0,52±0,04	[92]	$E2$-конверсия в Ra^{226}	1 : 32 : 26	0,51	0,4

---

* Регистрацией совпадений исключались L-X-лучи после конверсии.

** Регистрировались только L-X-лучи в совпадении с K-X-лучами.

*** Получено в [81] на основе измерений различных авторов до 1955 г.

**** Оценка из измерений [93].

Отсюда по (15) легко находятся A_1, A_2, A_3, X_1, X_2 и X_3. Если о ношение $n_1 : n_2 : n_3$ известно, то по формулам (16) и (18) определяют четыре величины:

$$\omega_1 = \frac{X_1}{n_1}; \quad a_1 = \frac{A_1}{n_1}; \quad \frac{1}{\omega_3} = 1 + \frac{A_3}{X_3}; \quad \frac{1}{a_3} = 1 + \frac{X_3}{A_3}. \qquad \text{(1}$$

Для того чтобы найти оставшиеся пять величин: ω_2, a_2, f_{12}, f_{13} и f необходимо, кроме (14)—(18), еще одно независимое соотношение. Им ются две возможности его получить.

Во-первых, можно положить $f_{23} = 0$ (как отмечалось [81], это слишком искажает окончательные результаты). Тогда, по (16)

$$\frac{1}{\omega_2} = 1 + \frac{A_2}{X_2} \text{ (если } f_{23} = 0). \qquad \text{(2}$$

Остальные величины выражаются через ω_2:

$$a_2 = \omega_2 \frac{A_2}{X_2}; \quad f_{12} = \frac{1}{n_1}\left[\frac{X_2}{\omega_2} - n_2\right]; \quad f_{13} = 1 - a_1 - \omega_1 - f_{12}. \qquad \text{(2}$$

Во-вторых, можно использовать результаты новой серии измерени L-спектра для того же значения Z, но с другим распределением пе вичных возбуждений по L-подоболочкам (например, при возбуждении флуоресценции рентгеновыми лучами или при распаде двух различны радиоактивных изотопов). По формулам (16) отношения $\frac{A_1}{X_1}$, $\frac{A_2}{X_2}$ и $\frac{A_3}{X_3}$ пр данном Z не должны зависеть от распределения первичных ваканси Достаточно определить, например, $X_1' : X_2' : X_3'$ и $\bar{\omega}_L'$, зависящие от нов

Таблица 19

Измеренные значения выхода флуоресценции ω_i, выхода Оже a_i и выхода Костера — Кронига f_{ik} для L-подоболочек

Z = 56 [94]	Z = 81÷83 (в среднем) [24]	Z = 81÷83 (в среднем) [23]	Z = 83 [81]***	Z = 83 [95]	Z = 82 (среднее значение)****
0,28±0,06	0,15	0,07±0,02	0,11±0,03	0,11	0,12
0,63±0,24	0,34	0,46±0,09	0,62±0,14	0,68	0,55
0,95±0,01	0,54	0,59±0,05	0,60±0,05	0,66	0,66
0,66±0,07	0,24	0,19**	0,19±0,05	0,16	0,16
	0,52	0,58**	0,58±0,05	0,62	0,60
0,26±0,26	0*	0*	$0{,}06^{+0{,}14}_{-0{,}06}$	0*	0
$0{,}06^{+0{,}13}_{-0{,}06}$	0,09	0,16	0,12±0,01	0,11	0,12
$0{,}11^{+0{,}50}_{-0{,}11}$	0,66	0,54	0,32±0,04	0,32	0,45
0,05±0,01	0,46	0,41	0,40±0,05	0,34	0,34

Z = 73	Z = 74	Z = 77	Z = 78	Z = 79	Z = 81	Z = 82		Z = 83	Z = 90	Z = 92	—
[96]					[82]	[97]	[96]		[97]		—
0,191	0,207	0,244	0,262	0,276	0,33± ±0,02	0,32	0,337	0,367	0,42	0,44	0,34

---

* Постулировано для вывода остальных величин.

** Из [81].

*** Вычислено в [81] из данных [81,98—100] по L-спектру Оже и L-флуорес-ции при распаде RaD и при возбуждении рентгеновыми лучами.

**** Принято нами с учетом [93].

отношения $n_1':n_2':n_3'$. Комбинируя результаты обоих опытов, можно ти ω_2, например, так:

$$\omega_2 = \frac{X_2 n_1' - X_2' n_1}{n_2 n_1' - n_2' n}, \tag{22}$$

атем, по (16) и (21), — оставшиеся четыре величины: ω_2, f_{12}, f_{13} и f_{23}. остальным измерениям можно или найти ω_1, a_1 и т. д. по второму у или восполнить пробелы в измерениях первой серии.

В табл. 19 представлены значения выходов флуоресценции, Оже и тера — Кронига для L-подоболочек для тех немногочисленных слу- в, когда их удалось измерить. Для их определения в работах [23, 24, 95] использованы данные, собранные в табл. 20.

Выходы флуоресценции, Оже и Костера — Кронига для L-подоболо- могут быть рассчитаны, если известны радиационные ширины Γ_{X_i} олные ширины Γ_i L_i-уровней, ширины относительно Оже-переходов и переходов Костера — Кронига Γ_{ik} $(i,\ k = 1,\ 2,\ 3)$:

$$\omega_i = \frac{\Gamma_{X_i}}{\Gamma_i}; \quad a_i = \frac{\Gamma_{a_i}}{\Gamma_i}; \quad f_{ik} = \frac{\Gamma_{ik}}{\Gamma_i}; \quad \Gamma_i = \Gamma_{X_i} + \Gamma_{a_i} + \sum_{k>i} \Gamma_{ik}. \tag{23}$$

Имеется слишком мало экспериментальных и теоретических данных ширинам для исчерпывающего определения выходов. Попытка проделать такие вычисления была предпринята Кинси [93] для $Z = 73 \div$ и затем по методу Кинси для $Z = 54$ [86] и $Z = 47$ [62]. Результаты ведены в табл. 21.

Неоднократно отмечалось, что приведенные в табл. 21 значения слишком малы, во всяком случае для $Z < 90$. Это объясняется тем, при вычислениях использовались заниженные значения Γ_{X_i} из раб Месси и Бархопа [76]. Например, вероятность перехода $K - L_3$ $Z = 80$ равна, по Месси — Бархопу, 1,020 (ат. ед. врем.)$^{-1}$ (интерп ция по [76]), а по более точным вычислениям [5], она равна 1,163 (ат. врем.)$^{-1}$ (разница — 14%). Ширина K-уровня для $Z = 79$ и 51 по на $10 \div 15\%$ меньше, чем усредненные экспериментальные ширины оценке [101]. Так как величина ω_3 измерена достаточно хорошо, то о же свидетельствует сравнение данных табл. 21 и 19 (разница в ω_3 сос ляет $10 \div 20\%$ для $Z > 73$).

Причиной занижения ω_i в [76] является использование конс экранирования Слетера. Этот метод учета экранирования привел та к заниженным на 30% значениям вероятности конверсии для L-обол

Таблица

Относительные интенсивности линий Оже L-серии[*]

Линия	$Z = 81$	$Z = 83$	$Z = 81 \div 83$	$Z = 83$	$Z = 8$
	[24]		в среднем по [23]	в среднем по [98,99]	[95]
	$Bi^{212} \xrightarrow{\alpha} Tl^{208}$	$Po^{212} \xrightarrow{\beta} Bi^{212}$	$Pb^{212} \xrightarrow{\beta} Bi^{212} \xrightarrow{\beta(\alpha)} Po^{212}(Tl^{208})$	$Pb^{210} \xrightarrow{\beta} Bi^{210}$	$Pb^{210} \xrightarrow{\beta} B$
$L_1 - MM$	22,5	8,5	$4,0 \pm 1,5$	12	—
$L_1 - M(N+O)$	3,5	—	$1,3 \pm 0,3$	3,3	—
$L_1 - N(N+O)$	—	—	0,2	1,6[**]	—
$\Sigma(L_1 - XY)$	26	8,5	$5,5 \pm 1,8$	~17	15
$L_2 - MM$	10	12,5	$18,6 \pm 2,2$	20	—
$L_2 - M(N,O)$	11	9,5	$6,4 \pm 0,4$	6,7	—
$L_2 - N(N,O)$	—	—	0,6	[**]	—
$\Sigma(L_2 - XY)$	21	22	$25,6 \pm 2,6$	~27	25
$L_3 - MM$	37,6	53,0	$50,1 \pm 0,7$	41	—
$L_3 - M(N+O)$	15,5	16,5	$17,6 \pm 1,1$	12	—
$L_3 - N(N+O)$	—	—	$1,2 \pm 0,2$	3	—
$\Sigma(L_3 - XY)$	53,1	69,5	$68,9 \pm 2,2$	56	60
$L - XY$	100	100	100	100	100

---

[*] Линия $L_i - M_4M_5$ — самая интенсивная в каждой из групп $L_i - XY$ [22] ($= 81 - 83$).

[**] Линии совпадают.

ки [102]. Второй причиной малости ω_i из табл. 21 является то, значения полной ширины, измеренные Сандстремом [103] и исполь ванные в [86] для вычисления ω_i, завышены в два раза[*]. В результ вычисленный выход флуоресценции для L-оболочки (см. табл. 21) я меньше, чем экспериментальные значения $\bar{\omega}_L$ для $Z < 90$. С другой роны, для тяжелых элементов экстраполяция данных Кинси дает зультаты, хорошо согласующиеся с результатами измерений для $= 94$ ([104] и Лазар и др. по ссылке в [105]). Сравнение измерен за последнее время выходов флуоресценции $\bar{\omega}_L$ для $Z < 80$ с резу татами измерения Лая (см. рис. 5) с определенностью указывает,

---

[*] При сравнении ширин для различных Z в табл. 22 следует помнить, что $Z \leqslant 50$ и $Z \geqslant 74$ Γ_{L_1} резко увеличивается.

Таблица 21

ыходы флуоресценции и Оже для L-подоболочек, вычисленные по полным и радиационным ширинам уровней

личина	$Z = 47$	$Z = 54$	$Z = 73$	$Z = 75$	$Z = 77$	$Z = 79$	$Z = 81$	$Z = 83$	$Z = 90$	$Z = 92$
	[62]	[86]	[93]							
	0,011	0,017	0,17	0,110	0,100	0,090	0,090	(0,100)	(0,150)	(0,160)
	0,032	0,025	0,31	0,33	0,37	0,39	0,43	0,46	0,56	0,59
	0,030	0,03	0,18	0,20	0,23	0,25	0,27	0,30	0,39	0,41
		0,983					0,12	0,08		
		0,975	0,69	0,67	0,63	0,61	0,57	0,54	0,44	0,41
		0,970	0,82	0,80	0,77	0,75	0,73	0,70	0,61	0,59
2		0*					0,12**	0,12**		
3		0*	0	0,42	0,54	0,65	0,67	(0,70)	(0,60)	(0,60)
3		0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*
**		0,03	0,18	0,21	0,24	0,27	0,29	0,32	0,40	0,42

---

* Принято для вычисления остальных величин. ** Добавлено Кинси [93] к
исленным значениям для получения лучшего соответствия с проведенными в [93]
ерениями. *** Для отношения возбуждения $L_1 : L_2 : L_3 = 100 : 10 : 1$.

Таблица 22

Ширины уровней, выходы флуоресценции, Оже и Костера — Кронига

Γ_i, eV									Γ_{X_i}, eV		ω_i	a_i	f_{ik}
$Z = 47$ [101]	$Z = 47$ [107]	$Z = 51$ [103]	$Z = 52$ [103]	$Z = 53$ [106]	$Z = 54$ [106]	$Z = 73$ *	$Z = 74$ [109]	$Z \sim 55$ (принято)	$Z = 55$ [76] **	$Z = 54 \div 56$ (принято)	$Z = 54 \div 56$ (определено по Γ_{X_i}/Γ)	$= 54 \div 56$ [94] ***	$Z = 54 \div 56$ [94] ***
	5,3	5,6	4,9			2,8	4,9	3,0	0,115	0,16	$\sim 0,05$	0,3	$f_{12} \sim 0,6$
2,3	2,2	4,7	4,6			3,0	3,0	2,5	0,153	0,22	$\sim 0,09$	$\sim 0,7$	$f_{13} < 0,05$
2,4	2,0	4,1	4,7	$2,6 \pm 0,1$	$< 4,06$	3,4	3,4	2,6	0,125	0,18	$\sim 0,07$	0,93	$f_{23} \sim 0,2$

---

* Приняты в [93] как наиболее верные значения. ** Отношение интенсивно-
рентгеновских линий $L \to N$, $O/L \to M$ по [93, 108]. *** С учетом выбранной
ь величины ω_i и сделанных оценок.

не очень больших значений Z работа Лая [83] дает завышенные ре-
ьтаты.

В табл. 22 сделана попытка дать оценку ширин уровней выходов Оже,
оресценции и Костера—Кронига для $Z = 54 \div 56$. Для Γ_{L_3} принято зна-
ие из [106]. По всем данным, Γ_{L_2} того же порядка, что и Γ_{L_3}; Γ_{L_1} найдено
ньшением результатов [103] во столько же раз, во сколько это приш-
ь сделать для Γ_{L_3}. Такой выбор поддерживается данными для $Z = 73$
] и для $Z = 47$ [107]. Радиационные ширины найдены интерполяцией
ных [76]. Вклад от переходов $L \to (N, O)$ учтен по [93 и 108].
основании изложенных выше соображений полученные по [76] зна-
ия ширин увеличены в 1,4 раза. Вычисленные по формуле (22) зна-
ия ω_i близки к [94]; a_i взяты по [94] с учетом найденной величины
f_{12} в этой области Z должно играть преобладающую роль, так как
сь происходят переходы Костера—Кронига малой энергии $L_1 - L_2N$ (см.
л. 17). Наоборот, f_{13} должно быть мало, так как переходы $L_1 - L_3M$
$50 \leqslant Z \leqslant 73$ невозможны, а электроны $L_1 - L_3N$ имеют большую энер-
. Электроны Костера — Кронига $L_2 - L_3N$ вносят некоторый вклад в f_{23}.
мма $f_{13} + f_{12}$ взята из [94].

На рис. 6 представлены кривые для выхода флуоресценции Костера —
онига на L-подоболочках. Метод построения кривых совершенно анало-

гичен методу Кинси [93]. Для каждого Z от 47 до 98 на основании соо жений, аналогичных [93], выбирались ширины — радиационные, Ож Костера—Кронига. Однако, в отличие от [93]: 1) были учтены эксп ментальные данные для $Z = 47, 54$ и 56, собранные в табл. 19 и 2 кривые продолжены до $Z = 47$; 2) за опорные точки были приняты $Z = 5$

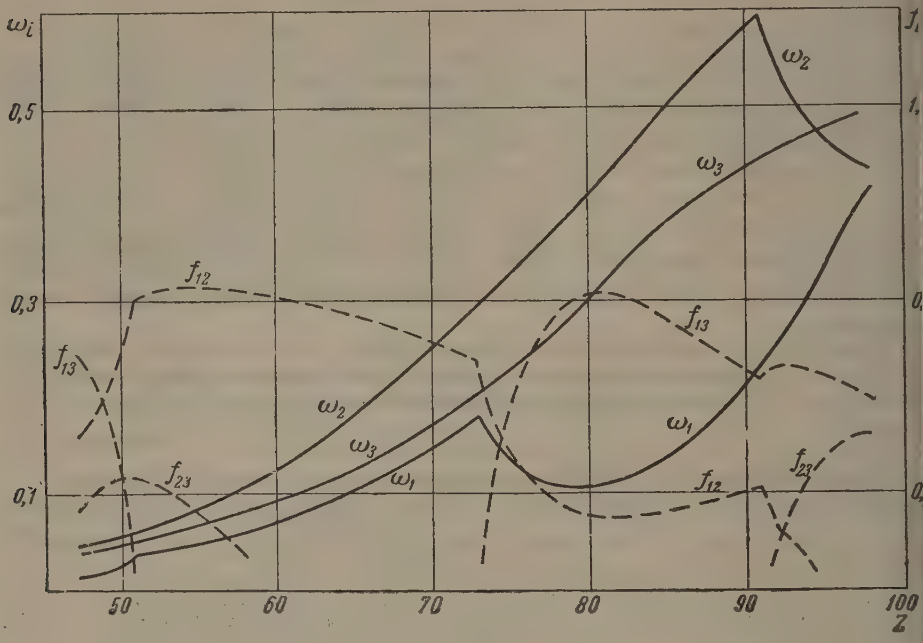


Рис. 6. Выход флуоресценции ω_i (сплошные линии) и выход Костера — Кронига f_{ik} (пунктир) для L-подслоев ($i,\ k = 1,\ 2,\ 3$)

и 82, для которых все величины брались из табл. 19 и 22; 3) ширины О считались не постоянными, а возрастающими линейно от $Z = 47$ $Z = 82$ и более быстро при $Z > 82$; 4) радиационные ширины из 1 были увеличены на 40%, 20% и 10% для $Z = 51$, 79 и 92, соответствен 5) в соответствии с табл. 17 было учтено, что при $Z = 51$, 73, 91 и 92 про ходят резкие изменения ширин Костера — Кронига Γ_{ik}. В прочих об стях ширины Γ_{ik}, найденные для $Z = 55$ и 82, плавно уменьшал (увеличивались) с изменением Z по мере возрастания (уменьшения) эн гии электронов Костера — Кронига. Было принято, что вследствие пе ходов L_2—$L_3M_{4,5}$ ширина Γ_{23} для $Z > 91$ возрастает так же, как Γ_{13} $Z > 73$. Весьма интересной была бы экспериментальная проверка изл кривых при $Z = 91$ и 92, как это было сделано для $Z = 51$ и

Наиболее точной является кривая ω_3, проведенная, в основном, экспериментальным точкам из табл. 19 (погрешность менее 10% $Z \sim 73 \div 92$ и порядка $15 \div 20$% для других Z). Кривые ω_1, ω_2 и f_{13} име погрешность ~ 20%. Кривые f_{23} и f_{12} наименее точны, погрешность в может превысить 40%.

В табл. 18 сравниваются измеренные и вычисленные значения Измеренные значения группируются возле вычисленных по рис. 6, п мерно одинаково отклоняясь от них в бо́льшую и меньшую стороны.

По-видимому, несмотря на невысокую точность данных график до тех пор, пока не будет достаточно хороших измерений выходов О Костера—Кронига и флуоресценции для L-оболочки, лучше пользоват этими кривыми, чем, например, кривой Лая.

VII. Выход флуоресценции для *M*-оболочки

При возбуждении рентгеновским излучением [83] было найдено $_M = 0,06$ для $Z = 92$. Для $Z = 83$ (распад $Pb^{210} \rightarrow Bi^{210}$) $\bar{\omega}_M = 0,046$ Яффе, по ссылке в [62]). Бархоп предлагает следующее приближенное ыражение для $\bar{\omega}_M$ [62]: $\bar{\omega}_M = 1,7 \cdot 10^{-9}\ (Z - 13)^4$.

Из вычислений Рамберга и Ричтмайера [31] для $Z = 79$ можно оценить выход флуоресценции для *M*-подслоев: 0,0050 (M_I); 0,0084 (M_{II}); ,0045 (M_{III}); 0,017 (M_{IV}); 0,019 (M_V). Большинство вакансий в M_I-, M_{II}-, M_{III}- подслоях заполняются переходами типа Костера — Кронига.

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского гос. университета им. А. А. Жданова

Примечание при корректуре

В начале 1960 г. появились новые работы [110—116] по Оже-электронам. Седьмая линия Оже $K - LL$-группы $K - L_{13}(^3P_2)$ обнаружена в Sm ($Z = 62$) и Gd ($Z = 64$) 110, 111]. Ее интенсивность находится в соответствии с теорией. Относительные интенсивности ($I_{\text{отн}}$) линий $K - LL$- группы приведены в табл. А [110—113]. Найдены следующие значения $I_{\text{отн}}$: $K - LX/K - LL = 0,496$ ($Z = 80$) [113], $K - XY/K - LL = 0,094$ ($Z = 80$), $K - LX/K - LL = 0,49$ ($Z = 70$) [114]. В [113] измерены $I_{\text{отн}}$ 50 линий *L*-серии ($Z = 80$). Выход флуоресценции для *K*-оболочки ω_K равен 0,952 ($Z = 80$) [113], 0,94 ($Z = 75$ [112], 0,936 ($Z = 70$) [114], 0,38 ($Z = 28$) [115], 0,093 ($Z = 17$) [115]. Средний выход флуоресценции для *L*-оболочки ω_L равен 0,047 ($Z = 47$) [115], 0,41 ($Z = 80$) [113], 0,38 ($Z = 81 \div 83$, Ли, по ссылке в [113]), 0,19 ($Z = 65$), 0.20 ($Z = 70$), 0,24 ($Z = 72$), 0,34 ($Z = 80$), 0,37 ($Z = 81$), 0,385 ($Z = 82$) (Лазар и Лион, по ссылке в [116]) и $0 \leqslant \bar{\omega}_L \leqslant 0,08$ ($Z = 70$) [114]. Выход Оже для *L*-подоболочек a_i и выход Костера — Кронига f_{ik} равны $a_1 = 0,16$, $a_2 = 0,46$, $a_3 = 0,607$, $f_{12} + f_{13} = 0,74$, $f_{23} = 0,22$ ($Z = 80$) [113] и $a_1 = 0,324$, $a_2 = 0,56 \pm 0,07$, $a_3 = 0,95$, $f_{12} + f_{13} = 0,58$, $f_{23} = 0,34 \pm 0,07$ ($Z = 56$) [113]. Эти данные находятся в приблизительном соответствии с данными, принятыми для $Z = 56$ и 82 в табл. 19 и 22. Для *L*-подоболочек $\omega_2 = 0,32$ ($Z = 80$) [113]; ω_i, измеренные Росом (частное сообщение автору [116]), приведены в табл. В. Эти измерения (ω_2 и, в особенности, ω_1 по табл. В) находятся в резком противоречии со всеми предыдущими измерениями и оценками для $Z = 73 \div 82$ (табл. 19 и 21), на которых основаны графики рис. 5

Таблица А

Линия	$Z = 62$ [110]	$Z = 64$ [111]	$Z = 75$ [112]	$Z = 80$ [113]	Линия	$Z = 62$ [110]	$Z = 64$ [111]	$Z = 75$ [112]	$Z = 80$ [113]
$K - L_1L_1$	1,00	1,00	1,00	1,00	$K - L_2L_2$	0,26	0,27	0,1	0,40
$K - L_1L_2$	1,39	1,40	1,4	1,32	$K - L_2L_3$	3,14	3,08	2,0	1,28
$K - L_1L_3$	1,47	1,30	1,1	0,85	$K - L_3L_3$	1,39	1,28	0,95	0,76

Таблица В

Z	ω_3	ω_2	ω_1	Z	ω_3	ω_2	ω_1
73	0,23	0,23	0,28	79	0,32	0,27	0,36
78	0,28	0,31	0,35	82	0,35	0,24	0,37

Цитированная литература

1. Sokolovski E., Nordling C., Siegbahn K., Arkiv fys., **12**, 301 (1957).
2. Sokolovski E., Nordling C., Arkiv fys., **14**, 557 (1959).
3. Evan G. T., Geiger J. S., Graham R. L., Mc Kenzie D. R., Canad. J. Phys., **37**, 174 (1959).
4. Asaad W. N., Burhop E. H., Proc. Phys. Soc., **71**, 369 (1958).

5. Asaad W. N., Proc. Roy. Soc., 294, 555 (1959).
6. Ferenz M., Phys. Rev., 51, 720 (1937).
7. Bergstrom I., Hill R., Arkiv fys., 8, 21 (1954).
8. Mladenović M., Slätis H., Arkiv fys., 9, 41 (1955).
9. Hartree D., Hartree W., Proc. Roy. Soc., A, 149, 210 (1935).
10. Wapstra A., Nijgh G., Van-Lieshout R., Nuclear Spectroscop Tables.— Amsterdam, 1959.
11. Johnson F. A., Foster J. S., Canad. J. Phys., 31, 469 (1953).
12. Бобыкин Б. В., Новик Н. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1556 (1957
13. Gallagher G., Strominger D., J. Unik., Phys. Rev., 110, 725 (1958
14. Evan G. T., Canad. J. Phys., 35, 672 (1957).
15. Mihelich J., Phys. Rev., 32, 415 (1952).
16. Жерновой А., Крисюк Э., Латышев Г., Ж. эксперим. и тео физ., 32, 682 (1957).
17. Mladenović M., Slätis H., Arkiv fys., 8, 65 (1954).
18. Gray P., Phys. Rev., 101, 1306 (1956).
19. Rasmussen J. O., Canavan F. T., Hollander J. M., Phy Rev., 107, 141 (1957).
20. Hoffman D., Dropesky B., Phys. Rev., 109, 1211 (1958).
21. Goeffrion G., Nadeau G., Canad. J. Phys., 35, 1284 (1957).
22. Sujkowski Z., Slätis N., Arkiv fys., 14, 101 (1958).
23. Risch K., Z. Phys., 150, 87 (1958).
24. Burde J., Cohen S., Phys. Rev., 104, 1085 (1956).
25. Släter J. S., Phys. Rev., 98, 1039 (1955).
26. Nordling G., Sokolovsky E., Siegbahn K., Arkiv fys., 13, 48 (1958).
27. Wentzel G., Z. Phys., 43, 524 (1927).
28. Pincerle L., Nuovo cimento, 12, 81 (1935).
29. Massey H., Burhop E., Proc. Roy. Soc. A, 153, 661 (1936).
30. Burhop E., Proc. Roy. Soc., A, 148, 272 (1935).
31. Ramberg E., Richtmyer F., Phys. Rev., 51, 913 (1937).
32. Mussa A., Bellicard J., J. phys. et radium, 15a, 85 (1952); Bellicar J. B.— Thèses, Paris, 1956.
33. Bellicard J., Mussa A., Haynes S., Nucl. Phys., 3, 307 (1957).
34. Cork J., Brice M., Martin D., Schmidt L., Helmer R. Phys. Rev., 101, 1042 (1956).
35. Ellis C. D., Proc. Roy Soc. A, 139, 336 (1933).
36. Rubinstein R. A., Snyder J. N., Phys. Rev., 97, 1653 (1955); ibid 99, 189 (1955).
37. Бергштрем И., В книге: Бета- и гамма-спектроскопия, под ред. К. Зи бана, стр. 567. — М., 1959.
38. Laberrigue-Frolov J., Radavanyi P., J. phys. et radium, 1 944 (1956).
39. Bellicard J., Mussa A., J. phys. et radium, 18, 115 (1957).
40. Plassman E., Scott F., Phys. Rev., 84, 156 (1951).
41. Yuasa T., Physica, 18, 1267 (1952).
42. Perkins J., Haynes S., Phys. Rev., 92, 687 (1953).
43. Григорьев Е., Золотавин А., Клементьев В., Синицы Р., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 159 (1959).
44. Scott F., Phys., Rev., 84, 659 (1954).
45. Thulin S., цитировано в [37].
46. Scholey J., цитировано в [18].
47. Laberrigue-Frolov J., Radvanyi P., Compt. rend. Acad. sci. 242, 901 (1953).
48. Huber O., Humbel F., Schneider H., de-Schalit A., Helv phys. acta, 25, 3 (1952).
49. Broyles C., Thomas D., Haynes S., Phys. Rev., 89, 715 (1953).
50. Forest R. N., Easterday H. T., Phys. Rev., 112, 950 (1959).
51. Bergstrom I., J. Arkiv. fys., 5, 191 (1952).
52. Asuma T., J. Phys. Soc. Japan, 9, 443 (1954).
53. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Дмитриев А. Г., Преображенский Б. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 126 (1958).
54. Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Рогачев И. М. Тишкин П. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 153 (1958).
55. Брабец В., Громов К., Джелепов Б., Морозов В., Изв АН СССР. Сер. физ., 23, 812 (1959).
56. Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Сергиенко В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 945 (1959).
57. Buford A., Perkins J., Haynes S., Phys. Rev., 99, 3 (1956).
58. Steffen R., Huber O., Humbel F., Helv. phys. acta, 22, 167 (1949)
59. Passel J., Michel M., Bergstrom I., Phys. Rev., 95, 999 (1954)
60. Листенгартен М. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 759 (1958).

Мохов В., Урин М., Ж. эксперим. и теор. физ., 30, 209 (1956).

Burhof E. H. S., J. phys. et radium, 16, 625 (1955).

Burhop E. H. S., Auger effect and other radiationless transitions.— Cambridge, 1952.

Roos C. E., Phys. Rev., 105, 931 (1957).

Frey W. F., Johnston R. E., Hopkins J. I., Phys. Rev., 113, 1057 (1959).

Rightmire R., Simantan I., Kohman T., Phys. Rev., 113, 1067 (1959).

Susor F., Charpak G., J. phys. et radium, 20, 462 (1959).

Hagedorn H., Konijn T., Physica, 23, 1069 (1957).

Константинов А. А., Тезисы X Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии.— Изд. АН СССР, М., 1960.

Konijn T., Hagedorn H., Van-Nojen B., Physica, 24, 377 (1958).

Konijn T., Hagedorn H., Van-Nojen B., Physica, 24, 129 (1958).

Patronis E., Braden C., Wyle L., Phys. Rev., 105, 861 (1957).

Drewer P. W., Molik A., Phil. Mag., 2, 427 (1957).

Fairbrother J., Parkin D., O'Connor B., Proc. Phys. Soc. A, 70, 262 (1957).

Kettele B., Thomas H., Brosi A., Phys. Rev., 103, 190 (1956).

Massey N. S., Burhop E. K., Proc. Cambridge Philos. Soc., 32, 461 (1936).

Robinson B. L., Fink R. W., Rev. Mod. Phys., 27, 424 (1955).

Coster D., Kronig R., Physica, 2, 13 (1935).

Cooper J. N., Phys. Rev., 61, 234 (1942).

Cooper J. N., Phys. Rev., 65, 155 (1944).

Ross M. A., Cochran A. J., Hughes J., Feather N., Proc. Phys. Soc. A, 68, 612 (1955).

Winkenbach H., Z. Phys., 152, 387 (1958).

Lay H., Z. Phys., 91, 533 (1934).

Der Meteosian E., Phys. Rev., 92, 938 (1953).

Betolini G., Bizi A., Lazzarini E., Zappa L., Nuovo cimento, 11, 539 (1954).

Fink R. W., Robinson B. L., Phys. Rev., 98, 1293 (1955).

Bisi A., Germagnoli E., Zappa L., Nucl. Phys., 1, 593 (1956); Nuovo cimento, 4, 764 (1956).

Bisi A., Zappa L., Zimmer E., Nuovo cimento, 4, 307 (1956).

Schmied H., Fink R., Phys. Rev., 107, 1062 (1957).

Haynes S., Achor W., J. phys. et radium, 16, 635 (1955).

Fink R. W., Phys. Rev., 106, 266 (1957).

Booth E., Madansky L., Rasetti F., Phys. Rev., 102, 800 (1956).

Kinsey B. B., Canad. J. Research, 29, 404, 421 (1958).

Burford A., Haynes S., Bull. Amer. Phys. Soc., 3, 208 (1958).

Tousset T., Moussa A., J. phys. et radium, 19, 39 (1958).

Küstner H., Arends E., Ann. Phys., 22, 443 (1935).

Stephenson R., Phys. Rev., 51, 637 (1937).

Kobayashi B., J. Phys. Soc. Japan, 8, 440 (1953).

Башилов А. А., Джелепов Б. С., Червинская Л. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 17, 488 (1953).

Frilley M., Gokhale B., Valadares M., Compt. rend. Acad. sci., 232, 157 (1951).

Саченко В. П., Уч. зап. Ростовск.-н/Д ун-та, 68, 91 (1958); Блохин М. А., Саченко В. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1343 (1957).

Слив Л. А., Листенгартен М. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 22, 29 (1952).

Sandstrom A., Phil. Mag., 22, 497 (1936).

Vandenbroch S. F., Dimard H., Sjoblom R., Fieldes P., Phys. Rev., 115, 115 (1959).

Foucher R., J. phys. et radium, 20, 508 (1959).

Green E., Phys. Rev., 55, 1072 (1939).

Parrat L., Phys. Rev., 54, 99 (1938).

Бете Г., Квантовая механика простейших систем.— М., 1935.

Bearden J. A., Snyder T. M., Phys. Rev., 59, 162 (1941).

Evan G., Graham R., Grodzins L., Can. J. Phys., 38, 163 (1960).

Evan G., Meritt S., Can. J. Phys., 38, 324 (1960).

Newton J. O., Phys. Rev., 117, 1529 (1960).

Nall J. C., Baird O. L., Haynes S. K., Phys. Rev., 118, 1278 (1960).

Marguin R., Moussa M., J. Phys. et radium, 21, 17 (1960).

Bertrand F., Charpak M., Sousor F., J. Phys. et radium, 20, 967 (1959).

Robinson B., Fink R., Rev. Mod. Phys., 32, 117 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

В. А. ЛЮБИМОВ и А. И. АЛИХАНОВ

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ γ-ЛУЧЕЙ

Обнаруженное Моссбауэром [1] испускание и резонансное поглоще γ-лучей без потери энергии на отдачу ядра открыло возможность не средственно обнаружить зеемановское расщепление возбужденных яд ных уровней и измерить их магнитные моменты. На эту возможность об тили внимание, независимо друг от друга, многие [2], в частности о из авторов (А. И. А.).

Для наблюдения эффекта Зеемана мы избрали γ-переход в Sn^{11} энергией 23,8 keV и временем жизни $2{,}67\cdot 10^{-8}$ сек, т. е. шириной уро $2{,}5\cdot 10^{-8}$ eV. Время жизни Sn^{119*} 250 дней; несмотря на малость сече захвата тепловых нейтронов в Sn^{118}, легко получить источник нуж активности. С изомерного уровня 89 keV испусканием конверсионных эл тронов (с *K*-уровня), ядро Sn^{119*} переходит на уровень 23,8 keV, с кото го переход на нормальный уровень происходит главным образом (на 87 конверсией на *L*-оболочке, но в 13% случаях с испусканием нужн γ-лучей.

Таким образом, излучение Sn^{119*} состоит из γ-лучей 23,8 keV и ре геновых лучей Sn с энергией $\sim$ 25 keV.

Однако в смеси изотопов Sn очень сильным источником рентгено лучей близкой энергии, а именно рентгеновых лучей с энергией $\sim$ 24 k является In^{113}, образующийся из Sn^{112} со значительным сечением захв нейтронов. По этой причине мы воспользовались образцом олова, обо щенного изотопом Sn^{118} (96%), в котором примесь Sn^{112} была меньше 0,05

Резонансное самопоглощение в источнике определяется налич стабильного изотопа Sn^{119} и при большом его содержании поглощени нем очень ограничивает толщину источника и, соответственно, его инт сивность. В нашем образце примесь Sn^{119} была $\sim$ 1,0%, т. е. отно тельное содержание Sn^{119} в нем было меньше, чем в естественной сме в девять раз.

Перед тем как приступить к наблюдению влияния магнитного поля резонансное излучение и поглощение без отдачи, был сделан ряд опыт

Прибор представлял собой пропорциональный счетчик, наполнен смесью криптона и пропана и настроенный на регистрацию импуль от γ-лучей с энергией в интервале 20—30 keV. Между источником и с чиком располагали палладиевый фильтр для поглощения рентгено лучей олова и пластинку плексигласа 2 см толщиной для исключе электронов от β-радиоактивных примесей в источнике. Поглощаю оловянный фильтр непосредственно накладывался на источник и за они охлаждались вплоть до температуры 100° K. При охлажде до 100° K наблюдалось сильное (на 15%) уменьшение интенсивности м кого излучения. Оно естественно объясняется появлением резонанс излучения без отдачи с очень узкой ($<10^{-7}$ eV) шириной линии и ре нансным поглощением его в Sn^{119} и фильтре. Таким образом, была лучена кривая зависимости резонансного поглощения от температу (рис. 1, *I*). В условиях плотного прилегания фильтра и источника шир линии будет минимальной и наиболее близкой к естественной, так как доплеровское расширение линии из-за взаимного движения фильтра и источника исключено.

Второй опыт был посвящен определению сечения резонансного поглощения в фильтре. Измерялся эффект ослабления интенсивности при температуре 100° К в зависимости от толщины фильтра (рис. 1, *II*). Эти два опыта позволили установить величину резонансного эффекта в наших условиях, сравнить его с теоретическими кривыми, а также определить эффективную дебаевскую температуру белого олова.

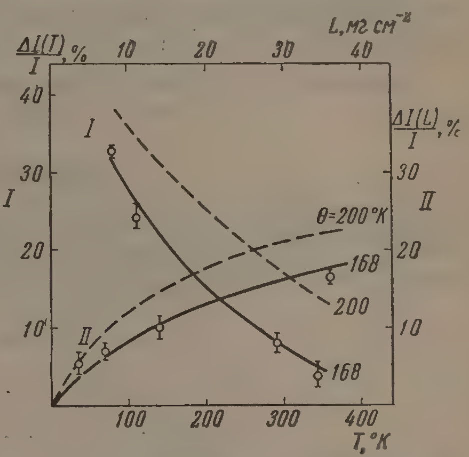


Рис. 1. *I* — зависимость резонансного эффекта от температуры; *II* — зависимость эффекта ослабления от толщины фильтра при температуре 100° К

Прибор для измерения с магнитным полем представлял собой электромагнит с полюсами пирамидальной формы. Расстояние между полюсами равнялось 6 мм; поле могло достигать 20000 Gs.

Источник γ-лучей размером 20 × 4 мм и толщиной 5 мг см$^{-2}$ прочно прикреплялся с одной стороны к плексигласовой пластинке толщиной 2 см, с другой стороны к пластинке прикреплялся поглотитель из естественного олова толщиной 36 мг см$^{-2}$. Длина поглощения γ-лучей 23,8 keV из-за фотоэффекта в олове равняется 70 мг см$^{-2}$, т. е. значительно превышала длину резонансного поглощения и в источнике, и в поглотителе. Конец пластинки с источником помещался между полюсами магнита. Источник имел тепловой контакт с медным стержнем, конец которого погружался в жидкий азот. Поглотитель во время опытов с магнитным полем имел комнатную температуру. В месте расположения поглотителя имелось рассеянное магнитное поле, величина которого достигала при больших полях 28% от величины магнитного поля в месте расположения источника.

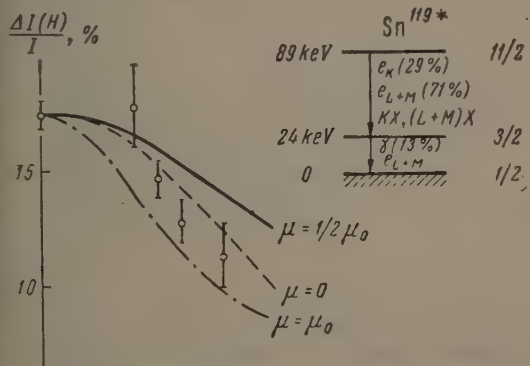


Рис. 2. Зависимость резонансного эффекта от напряженности магнитного поля

Опыт заключался в следующем. Пропорциональным счетчиком измерялась интенсивность проходящего сквозь поглотитель мягкого излучения от источника, отфильтрованного 2 см плексигласа и палладиевой пластинкой толщиной 60 мг см$^{-2}$. При охлаждении источника через медный стержень до температуры 100° К и на 15% падала интенсивность мягкого излучения, регистрируемого счетчиком. При включении магнитного поля при охлажденном источнике и поглотителя интенсивность мягкого излучения начинала возрастать с увеличением магнитного поля. Магнитное поле, расщепляя уровень 23,8 keV, смещало энергию излучения без отдачи от резонансной энергии на величину порядка 10^{-7} eV, в то время как уровень 23,8 keV в поглотителе, находящемся в более слабом магнитном поле, смещается значительно меньше. Благодаря этому расхождению энергий поглощение в поглотителе падает и интенсивность возрастает.

На рис. 2, *б* показаны, кроме экспериментальных точек, также ориентировочные расчетные кривые для величины резонансного эффекта в зависимости от магнитного поля при разных значениях магнитного момента уровня 23,8 keV.

Приносим глубокую благодарность Л. А. Арцимовичу за предоставление образцов обогащенного олова, Г. М. Кукавадзе за их масс-спектрографический анализ и В. И. Ананьеву за помощь в измерениях.

Институт теоретической и экспериментальной физики
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Mössbauer R. J., Z. Naturforsch. a, 14, 211 (1959).
2. Mössbauer R. J., Hammermesh M. (частные сообщения, см. L. L. Lee и др.), Phys. Rev. Letters, 3, 233 (1959); Барит И. Я., Подгорецкий М. И., Шапиро Ф. Л., Ж. эксперим. и теор. физ., 58, 301 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. И. БАРАНОВ, К. Я. ГРОМОВ, Б. С. ДЖЕЛЕПОВ, ЗЫОНГ ЧОНГ БАЙ,
Т. В. МАЛЫШЕВА, В. А. МОРОЗОВ, Б. А. ХОТИН и В. Г. ЧУМИН

НОВЫЕ ИЗОТОПЫ Ir^{184} и Pt^{187}

Иридий-184

При помощи β-спектрометра типа Даниша нами изучался спектр конверсионных электронов фракции иридия, образующейся в реакции глубокого расщепления при бомбардировке золота протонами с энергией 660 MeV. Из облученной золотой пластинки весом 1 ÷ 2 г выделялся иридий без носителя в радиохимически чистом виде [1].

В спектре конверсионных электронов иридия было обнаружено несколько линий, интенсивность которых спадала с периодом полураспада 3,1 ± 0,3 часа. Эти линии идентифицированы как *L*-120; *M*-120; *K*-264; *L*-264, *M*-264 и *K*-391, *L*-391. Экспериментальные данные об этих линиях сведены в табл. 1. Измеренный спектр иридия (серия I) приведен на рис. 1,*а*. *L*-, *M*- и *N*-линии γ-перехода 120 keV изучались дополнительно на β-спектрометре с двойной фокусировкой (типа $\pi\sqrt{2}$), обладающем луч-

Таблица 1

Экспериментальные данные о конверсионных линиях, интенсивность которых спадает с периодом полураспада 3,1 часа

H_ρ, Gs см	E_e, keV	$I_{\text{отн}}$	T, час	Идентификация	E_γ, keV	K/L экспер.	K/L теор. ($E2$)	Тип перехода
1162	107,4	4,2±0,35	3,1±0,3	L	120,0±0,5			
1220	117,4	1,8±0,2	3,1±0,4	M				
1600	189,8±0,4	1,0	3,1±0,3	K	264,0±1	1,2÷1,8	2	($E2$)
1891	252,2±0,5	0,7±0,15	3,3±0,5	L				
1932	261,3±0,4	0,25	—	M				
2175	317,3±1	0,26	3,3±0,7	K	391,2±1	4,3	3,1	($E2$)
2430	378,8±1	0,06	—	L				

Таблица 2

Экспериментальные данные о L-, M- и N-линиях γ-перехода 120 keV, полученные на β-спектрометре с двойной фокусировкой

H_ρ, Gs см	E_e, keV	$I_{\text{отн}}$	Идентификация	E_γ, keV	L_I+L_{II}/L_{III} эксперим.	L_I+L_{II}/L_{III} теорет. ($E2$)	Тип перехода
1160,8	107,2	1,15±0,25	L_I+L_{II}	119,7±0,3	0,9÷1,4	1,3	($E2$)
1170,3	108,8	1,0	L_{III}				
1218,1	117,05	0,7±0,15	M				
1230,0	119,13	0,25±0,15	N				

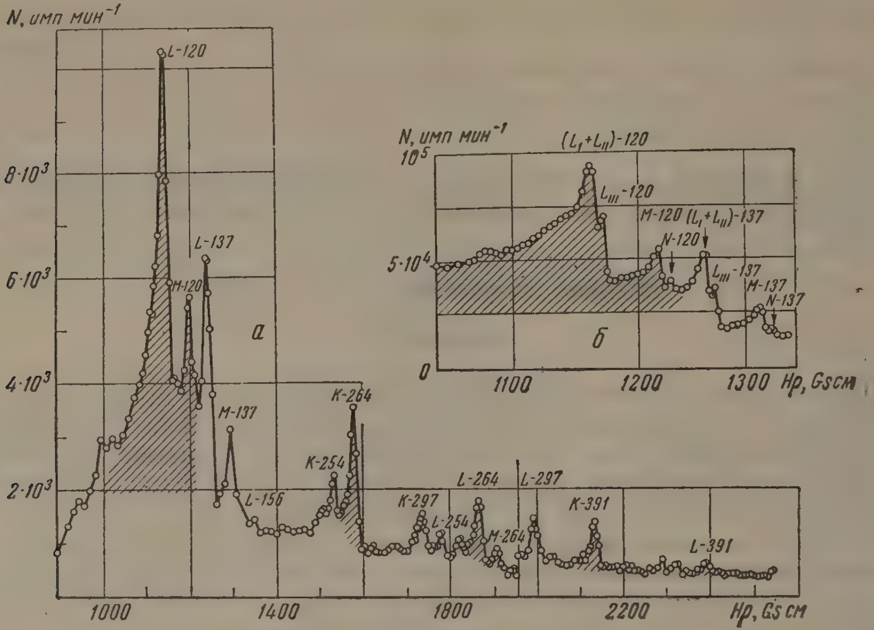


Рис. 1. *а* — Экспериментальный спектр фракции Ir. Заштрихованные участки относятся к Ir^{184}; *б* — участок спектра, исследованный на спектрометре с двойной фокусировкой (типа $\pi\sqrt{2}$)

шим разрешением [2]. Полученные данные приведены в табл. 2. Экспериментальный спектр приведен на рис. 1, *б*.

По разности энергий между L_{III}-119,7 и N-119,7 и между K-264 и M-264 можно заключить, что переходы происходят в ядре осмия. Отношение K/L для γ-переходов 264 и 391 keV позволяет предположить у этих переходов мультипольность типа $E2$. Отношение $L_{\text{I}} + L_{\text{II}}/L_{\text{III}}$ γ-перехода 120 keV (табл. 2) не противоречит приписанию этому переходу мультипольности типа $E2$ (хотя нельзя исключить и $E3$, $E4$ и $E5$). Если предположить, что γ-переходы 264 и 120 keV идут в каскаде, то отношение энергий уровней 384 и 120 keV (3,2) весьма близко к теоретическому для ротационных уровней основного состояния четно-четных деформированных ядер. Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что наблюдаемые γ-переходы происходят в четно-четном ядре осмия.

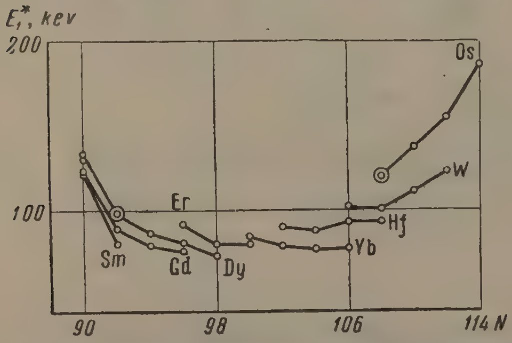


Рис. 2. График зависимости энергий первых уровней деформированных четно-четных ядер от числа нейтронов N

Период полураспада 3,2 часа был обнаружен у Ir^{190} [3]. Но у Ir^{190} энергии первых трех γ-переходов равны 186, 356 и 401 keV. Конверсионных линий этих переходов мы не обнаружили. Следовательно, найденные нами γ-переходы не принадлежат Ir^{190}.

Из графика зависимости энергий первых уровней деформированных четно-четных ядер от числа нейтронов (рис. 2) можно заключить, что первый вращательный уровень 120 keV может принадлежать ${}_{76}Os^{184}$ или ${}_{76}Os^{182}$.

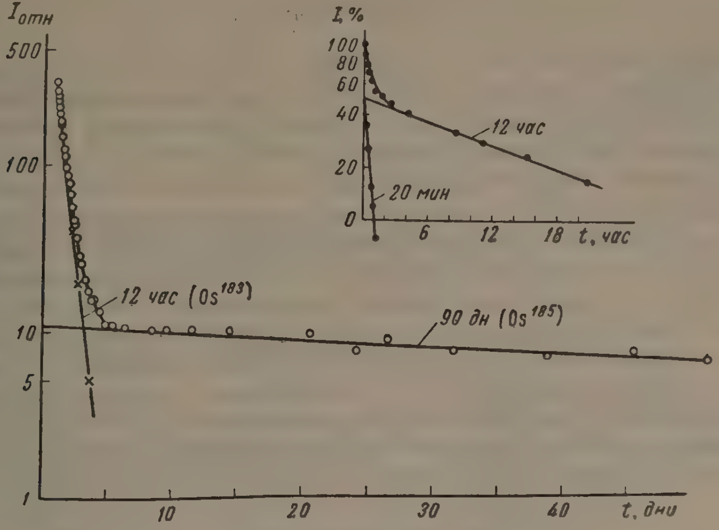


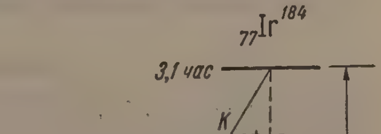
Рис. 3. Кривая распада Os, выделенного из Ir

ротив массы 182 говорит тот факт, что при многократном выделении Os фракции Ir не было обнаружено активности с периодом полураспада ÷24 час, принадлежащей Os^{182} [4] (рис. 3). Кроме того, при измерении 100-канальном сцинтилляционном спектрометре не найдено γ-излучения, инадлежащего Os^{182} [5].

На основании полученных данных ы предлагаем схему распада Ir^{184}, редставленную на рис. 4.

Отметим, что если принять эту схеу, то относительные интенсивности ереходов 120, 264 и 391 keV, подсчианные из интенсивностей линий конерсионных электронов, в пределах очности опытов оказываются примерно динаковыми ($I_{120} : I_{264} : I_{391} \approx 13 : 15 : 9$). то можно понять, если предположить, то распад Ir^{184} происходит главным бразом на какой-то (не ротационный) ровень Os^{184} с большим спином. Анаогичные случаи наблюдаются у соседих ядер: $Ir^{190} \rightarrow Os^{190}$ и Hf^{180*} [4].

В нашем случае не исключено, что в s^{184} при распаде Ir^{184} возбуждается зомерное состояние. Действительно, ри многократном выделении Os из ракции Ir наблюдается активность с ериодом полураспада около 20 мин рис. 3, вставка). Может быть, этот пеиод полураспада и связан с изомером s^{184}.



ис. 4. Схема распада Ir^{184}. Энергии в keV

Кроме указанных выше линий во фракции Ir наблюдалось много иний, принадлежащих другим изотопам Ir:

Ir^{186} : γ-переходы 137, 297, 435 keV — $T = 18 \pm 2$ час;
Ir^{185} : γ-переход 254 keV — $T = 15 \pm 1$ час;
Ir^{188} : γ-переход 156 keV.

Платина-187

Для определения периода полураспада Pt^{187} из облученного на синх циклотроне золота протонами той же энергии выделялась фракция пл тины [1], из которой затем через равные промежутки времени (Δt $= 4$ час) выделялся дочерний иридий. Спектр конверсионных электрон дочернего иридия изучался на магнитном β-спектрометре с двойной ф кусировкой (типа $\pi\sqrt{2}$). Относительное количество образующегося доче него Ir^{187} определялось по интенсивности конверсионной L-линии E_γ $= 90{,}5$ keV [6] с учетом химического выхода и полноты нанесения мишень. Определенный нами период полураспада Pt^{187} составляет 2,0 ± 0,4 час. Для контроля определялся период полураспада известно изотопа платины Pt^{186} по интенсивности конверсионной L-линии E_γ $= 137$ keV, принадлежащей Ir^{186} [4], измеряемой в различных препарат дочернего иридия. Полученный период полураспада Pt^{186}, равный 2,5 ± 0,3 часа, хорошо согласуется с данными Смита и Холлендера [Конверсионные линии Ir^{185} в спектре дочернего иридия не найден

Выводы

1. Обнаружен новый изотоп Ir^{184} с периодом полураспада 3,1 ± 0,3 час Приводится предполагаемая схема распада.
2. Найден новый изотоп Pt^{187} с периодом полураспада 2,0 ± 0,4 час

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Объединенный институт ядерных исследований

Цитированная литература

1. Малышева Т. В., Хотин Б. А., Лаврухина А. К., Крюко Л. Н., Муравьева В. В., см. настоящий номер журнала, стр. 1109.
2. Беккерман И. М., Гуменюк Б. А., Днепровский И. β-спектрометр типа БПП.— ВИНИТИ, Москва, 1959.
3. Chu T. C., Phys. Rev., 79, 582 (1950).
4. Strominger D., Hollander I. M., Seaborg G. T., Rev. Mo Phys., 30, 585 (1958).
5. Сурков Ю. А., Чернов Г. М., Лаврухина А. К., Хромче ко З. В., см. настоящий номер журнала, стр. 1119.
6. Diamond R. M., Hollander J. M., Nucl. Phys., 8, 143 (1958).
7. Smith W. G., Hollander J. M., Phys. Rev., 98, 1258 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. Г. ЗАЙЦЕВА, М. Я. КУЗНЕЦОВА, И. Ю. ЛЕВЕНБЕРГ,
В. Н. ПОКРОВСКИЙ и В. А. ХАЛКИН

О СУЩЕСТВОВАНИИ ИЗОМЕРОВ у Te^{119}

Существование изомерных состояний у Te^{119} было обнаружено при
чении нейтронодефицитных изотопов йода с $A \leqslant 121$ [1]. По накопле-
о хорошо изученного изотопа Sb^{119} были установлены два материнских
иода полураспада: 12 ± 1 час и 4,25 ± 0,25 дня. При этом Te^{119}
= 12 ± 1 час) является дочерним по отношению к J^{119} (21 мин), а Te^{119}
= 4,25 дня) — нет.

Существование изомеров у Te^{119} не является удивительным. Действи-
ьно, у семи нечетных изотопов Te (с A от 121 до 133) наблюдаются изо-
ные уровни, что хорошо описывается теорией оболочек [2]. Периоды
ураспада, близкие к полученным нами и равные 4,5 дня [3, 4] и 16 ±
час [5, 6], приписывались Te^{119} и ранее, но эти значения наблюдались
лированно друг от друга и, видимо, считались взаимоисключающими:
и в работе [7] для Te^{119} указывается только $T = 16$ час, то в [8] — толь-
$T = 4,5$ дня.

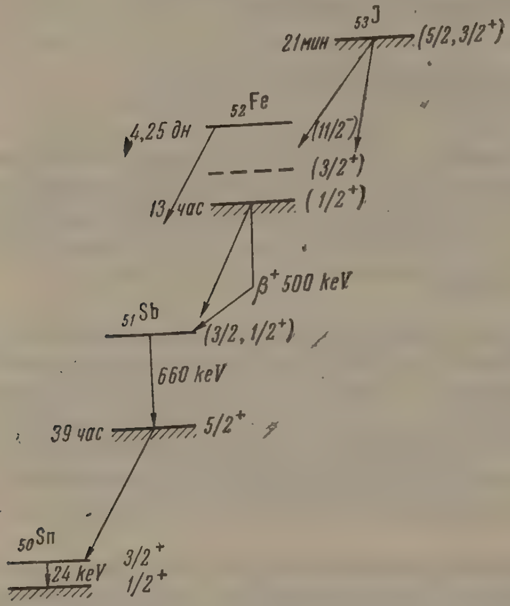
Задачей настоящей работы являлось получение более подробных дан-
х о распаде изомеров Te^{119}, а также установление их относительных
ходов в реакции. Изомеры Te^{119} получались совместно с другими изото-
ии теллура при облучении пластинки KJ протонами с энергией 250 MeV
синхроциклотроне ОИЯИ. Разделение теллура и йода проводилось
ез 15 мин после конца облучения. После химической очистки, подробно
санной в работе [1], были получены два радиохимически чистых пре-
ата теллура, обозначаемых нами Te I и Te II. Препарат Te I являлся
сью изотопов, которые образовывались как в результате реакций глу-
ого расщепления йода, так и при распаде материнских радиоактивных
топов йода. Препарат Te II был смесью изотопов теллура, накопив-
хся только при распаде радиохимически чистого (в момент отделения
других продуктов реакции глубокого расщепления) йода. Изомер
^{19} в препарате Te II был только короткоживущий (12 ± 1 час).

При помощи грубого магнитного спектрометра и сцинтилляционного
пектрометра (с полушириной линии Cs^{137} 9%) были получены β- и γ-
ктры Te I и Te II. При измерениях было установлено существование
короткоживущего изомера Te^{119} интенсивной γ-линии 660 keV, электро-
внутренней конверсии, соответствующих этой линии, и слабого по-
ронного излучения с граничной энергией ~ 550 keV. Отношение
$^{+} \geqslant 5$, $\beta^{+}/e^{-} \approx 5$. Период полураспада Te^{119}, определенный по спаду
тенсивности γ-660 и β^{+}, оказался равным 14 ± 2 час. В Te I был заме-
также ряд γ-линий (наиболее заметные $E_{\gamma} = 150$ и 1200 keV), кото-
м соответствует период полураспада порядка 5 дней; однако присут-
ие в препарате теллура изотопа Te^{118} (6 дней) заставило нас воздержать-
от приписания этих γ-линий Te^{119} (4,25 дня). По тем же причинам ни-
о нельзя сказать о β^{+}-распаде этого изомера Te^{119}.

Возникает вопрос: какое же из наблюдаемых состояний Te^{119} является
овным и какое изомерным? В работе [1] было установлено, что ско-
сть накопления Sb^{119} в препарате Te II на протяжении ~ 9 суток хоро-

що соответствует $T = 12 \pm 1$ час. Отсюда следует, что при распаде J не образуется $Te^{119} = 4{,}5$ дня; кроме того, если предположить это состо ние основным, то на него с изомерного (13 час) состояния также практ чески не идет распад. При самых крайних допущениях доля изомерно перехода не превосходит 1%.

Предполагая обратное расположение изомеров, т. е. считая, что осно ное состояние имеет период полураспада 13 час, была сделана попыт разделения основного и метастабильного состояний химическим метод [9, 10]. Измерение активнос препаратов, которые долж были содержать Te^{119} в осно ном состоянии, при помощи то цового счетчика МСТ-40 γ-спектрометра результатов дало: Te^{119} (13 час) обнаруж не был. Это можно объясни либо отсутствием заметной до изомерных переходов, ли большой энергетической разн цей основного и изомерно состояний и связанной с эт небольшой величиной коэфф циента конверсии. Кроме то было установлено, что инте сивность γ-660 Te I и Te убывает с $T = 13$ час, так ч доля изомерного перехода п самых крайних допущениях превышает 10%.



Предполагаемая схема распада для $A = 119$

Итак, прямых экспериме тальных сведений о располож нии изомеров нами получено было. Однако мы пытали построить такую схему распада Te^{119}, которая не противоречила нашим экспериментальным данным и удовлетворяла требованиям моде ядерных оболочек [2].

На основании модели оболочек наиболее вероятным значением спи $_{53}J^{119}_{66}$ является $^5/_2{}^+$ или $^3/_2{}^+$. На том же основании спин основного сост ния $_{52}Te^{119}_{67}$ должен быть $^1/_2{}^+$, а изомерного $^{11}/_2{}^-$ (это действительно вып няется для ближайших нечетных изотопов Te^{121}, Te^{123} и Te^{125}). То распад J^{119} должен преимущественно происходить на основное состоя Te^{119}. Поскольку известно, что дочерним изотопом J^{119} является T (13 час), получаем, что это и есть основное состояние Te^{119}.

Принимая спин основного состояния Sb^{119} равным $^5/_2{}^+$ [7], а спин в бужденного уровня 660 keV равным $^3/_2{}^+$ или $^1/_2{}^+$, получаем, что рас с основного состояния Te^{119} ($^1/_2{}^+$) на этот уровень Sb^{119} разрешен (рисунок). Это согласуется с оценкой $\lg \tau f$, который в этих предполо ниях составляет $\sim 5{,}5$. Такое предположение объясняет также отсутст уровня 660 keV в схеме распада Te^{119} (4,25 дня), предложенной в [1 т. е. согласно этой схеме заселяются уровни с гораздо большими зна ниями спинов.

В заключение мы хотим коротко сообщить об относительных сечен образования изомеров Te^{119} при бомбардировке йода протонами с эн гией 250 MeV. При выполнении настоящей работы время облучения, д тельность операций разделения и время разделения устанавливал с точностью до минуты; так же тщательно определялись химичес выходы всех изучаемых препаратов. Наличие этих данных позво тановить путем несложного расчета относительные сечения образования J^{119}, Te^{119} и Te^{119*} как по скорости накопления Sb^{119} в Te I и в Te II, к и по интенсивности γ-660 в этих препаратах. Отношение сечений $_{e^{119}} : \sigma_{J^{119}} : \sigma_{Te^{119}}{}^{*} = 1 : 1{,}5 : 3$. Определения относительных сечений, полненные разными методами и сделанные в нескольких опытах, соглаются между собой в пределах ± 10%.

Цитированная литература

. Зайцева Н. Г., Кузнецова М. Я., Левенберг И. Ю., Халкин В. А., Радиохимия, № 4 (1960).

. Гепперт-Майер М., Иенсен И. Г. Д., Элементарная теория ядерных оболочек.— ИЛ, 1958.

. Lindner M., Perlman J., Phys. Rev., 73, 1124 (1948).

. Lindner M., Perlman J., Phys. Rev., 78, 499 (1950).

. Dropesky B., Thesis Univ. Rochester, 1953; см. Nucl. Sci. Abstr., 9, 24B (1955).

. Fink R. W., Thesis.— Univ. Rochester, 1953; см. Nucl. Sci. Abstr., 9, 24B (1955).

. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Схемы распада радиоактивных ядер.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1958.

. Strominger D., Hollander J. M., Seaborg G. T., Rev. Mod. Phys., 30, 2(II) (1958).

. Seaborg G. T., Livingood J. J., Kennedy J. W., Phys. Rev., 57, 363 (1940).

. Williams R. R., Radiochemical Studies: the fission products, 1,220.— N. Y., 1951.

. Сорокин А. А., Бэдэску А., Климентовская М. В., Крюкова Л. Н., Митрофанов К. П., Муравьева В. В., Рыбаков В. Н., Чандра Г., Шпинель В. С., Тезисы доклада на X Всесоюзном совещании по ядерной спектроскопии.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1960.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

А. А. ВОРОБЬЕВ и В. А. КОРОЛЕВ

РАБОТА ИОНИЗАЦИОННОГО α-СПЕКТРОМЕТРА ПРИ БОЛЬШИХ ЗАГРУЗКАХ

Одной из наиболее интересных задач современной α-спектроскоп является изучение малоинтенсивных α-переходов — на фоне переход с большой интенсивностью. К таким задачам относится, например, из чение α-распада на вибрационные уровни и уровни с отрицательной че ностью в четно-четных ядрах. Существующие α-спектрометры не пригодн для изучения подобных α-переходов, интенсивность которых составля всего лишь $10^{-4} \div 10^{-6}\%$. В магнитных α-спектрометрах величина мин мальной регистрируемой интенсивности ($10^{-3} \div 10^{-4}\%$) обусловлен в основном, наличием хвоста от более интенсивных линий.

Ионизационный α-спектрометр не обладает таким недостатком всле ствие того, что он допускает работу на совпадение с γ-спектрометро Хвост в этом случае полностью устраняется, так как наиболее интенсивн линии спектра не дают совпадений. Кроме того, появляется возможнос измерения мультипольности и относительных интенсивностей соответ вующих γ-переходов, возможность изучения α — γ-угловой кор ляции, иными словами, возможность идентификации уровней. Одна эти преимущества ионизационной камеры пока что не могут быть реал зованы, главным образом, вследствие малой величины допустимой загр ки в камере. Обычно эта величина не превышает 100 имп сек$^{-1}$.

Ниже излагается метод увеличения допустимой загрузки 10^4 имп сек$^{-1}$.

Время собирания электронов в камере

Длительность возникающих в ионизационной камере импульсов в нечном итоге определяется временем собирания электронов в каме Легко показать, что время нарастания импульсов на собирающем эл троде камеры с сеткой определяется формулой:

$$T = \frac{q}{W_2} + \frac{R \cdot \cos \varphi}{W_1},$$

где q — расстояние между собирающим электродом и сеткой; W_1 и W_2 скорости дрейфа электронов по разные стороны сетки; R — пробег частиц; φ — угол вылета α-частицы относительно перпендикуляра к верхности электродов.

Добавляя к аргону 10÷15% метана (что приводит к резкому увели нию скорости дрейфа электронов) и сокращая расстояние q до $\sim 0{,}5$ удается уменьшить время нарастания импульсов на собирающем электр до 0,5 — 0,4 мксек.

Способ формирования импульсов

Очевидно, что с точки зрения максимального сокращения длительно импульсов выгодно использовать формирование при помощи короткоза нутых линий. При этом, однако, нужно считаться с тем обстоятельств что при большой загрузке импульсы на входе усилителя не имеют пря ольной формы. Спад импульсов определяется из условия равенства рядного и разрядного токов через собирающий электрод камеры и может ть описан формулой:

$$V(t) = V_0(1 - nt). \qquad (2)$$

Такая форма входных импульсов исключает формирование их при по- щи одной короткозамкнутой линии, поскольку в этом случае после новного импульса возникает отрицательный хвост, величина которо- δ равна

$$\delta = 2T_{\text{л}} n V_0, \qquad (3)$$

е $T_{\text{л}}$ — длительность задержки линии; n — число импульсов в единицу емени. При $n = 10^4$ имп сек$^{-1}$ и $2T_{\text{л}} = 3$ мксек $\delta = 0{,}03\ V_0$.

Хвост может быть устранен, если формировать импульсы при помощи ух короткозамкнутых линий. Такое формирование имеет еще то еимущество, что при этом постоянная составляющая спектра импуль- в близка к нулю и, следовательно, не будет происходить заряда пере- дных емкостей и смещения уровня отсчета с изменением величины грузки.

Влияние времени нарастания на амплитуду импульсов

При определении параметров линии, а также полосы пропускания уси- теля оказывается необходимым исходить из влияния времени нараста ия на амплитуду импульсов на выходе илителя. Время фронта импульсов T ется формулой (1). Поскольку для зличных cos φ время T различно, то это жет привести к разбросу в амплитуде пульсов на выходе.

Рассмотрим, каково будет уменьшение плитуды импульса на выходе при заме- мгновенно нарастающего входного им- льса на импульс с фронтом нарастания При этом нарастание будем считать нейным. Вводя понятие дефицита на- стания Δ и производя соответствую- ие вычисления, получим:

$$V_T = V_0(1 - \Delta); \qquad (4)$$

$$\Delta = \frac{\frac{T_{\text{и}}}{T}\left(e^{\frac{T}{T_{\text{и}}}} - 1\right) - 1}{e^{\frac{2T_{\text{л}}}{T_{\text{и}}}} - 1}, \qquad (5)$$

е V_0 — амплитуда импульса на выходе в учае мгновенного нарастания входного пульса; V_T — амплитуда импульса на ыходе для случая, когда время фронта растания входного импульса равно T; — постоянная интегрирующей цепи.

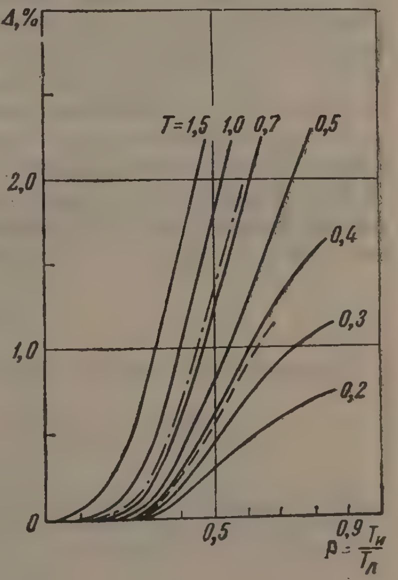


Рис. 1. Зависимость дефицита нарастания Δ от отношения p при различной величине времени нарастания T (в мксек) и при $T_{\text{л}} = 1{,}5$ мксек. Пунктиром дана та же зависимость для $T_{\text{л}} = 2{,}0$ мксек и $T = 0{,}5$ мксек; штрихпунктиром — для $T_{\text{л}} = 1{,}0$ мксек и $T = 0{,}5$ мксек

Зависимости дефицита Δ от величины при различном времени нарастания T и при различных значениях ительности задержки линии $T_{\text{л}}$ (1, 1,5 и 2 мксек) приведены на с. 1. Вместо величины $T_{\text{и}}$ по оси абсцисс отложено значение $p = \frac{T_{\text{и}}}{T_{\text{л}}}$.

Как будет показано ниже, величина p определяет отноше сигнала к шуму, причем с этой точки зрения необходимо брать как м но большие значения p. Допустимым значением дефицита можно с тать 0,2%. Поскольку обычно вводится коллимация, то это приве к разбросу в амплитуде импульсов $< 0{,}1\%$.

Как видно из рис. 1, максимальное допустимое значение p при дан $T = 0{,}5$ мксек возрастает с увеличением $T_л$. Однако вместе с тем рас и длительность импульсов. При конструировании линий задержки бь принято значение $T_л = 1{,}6$ мксек.

Линии изготовлялись следующим образом. На кварцевой трубе дли 80 см и диаметром 26 мм наносилась серебрением полоса шириной 12 Затем прокладывалась тефлоновая лента толщиной 20 μ и производил сплошная намотка проводом ПЭЛ диаметром 0,57 мм. Введением корр ционных пластин уменьшались паразитные колебания и улучшался фр импульса. Изготовленные таким образом линии обладали следующи параметрами: $T_л = 1{,}6$ мксек, $Z = 700\ \Omega$, $R = 6\ \Omega$, $t_ф = 0{,}2$ мксек, Z и R — волновое и омическое сопротивления, $t_ф$ — время фронта от женного сигнала.

Отношение сигнала к шуму

Введение в качестве формирующих элементов длинных линий треб рассмотрения вопроса об отношении сигнала к шуму. Этот вопрос до с пор не рассматривался даже для случая одной линии (приведенное работе [1] рассмотрение такого случая неверно, поскольку автор пре брегает наличием во входной цепи сеточного тока). Расчет отношения с нала к шуму во многом аналогичен приведенному нами в работе [Поэтому мы ограничимся лишь изложением полученных результат

В дальнейшем для случая однократного интегрирования — од кратного дифференцирования (при помощи линии) вводится обозначе {1,1}, для случая однократного интегрирования — двукратного диф ренцирования {1,2}. Приведем сначала результаты, полученные для лосы пропускания {1,1}. Спектральный множитель пропускания:

$$F_{11}(\omega) = \frac{\sin^2(\omega T_л)}{1+\omega^2 T_и^2}.$$

Среднее значение квадрата шумового напряжения:

$$\overline{U_{11}^2} = \frac{1}{2}\left[a\cdot p\,(e^{-2/p}+2/p-1)+\frac{1-e^{-2/p}}{a\cdot p}\right];$$

здесь шумовое напряжение измеряется в единицах $\sqrt[4]{\frac{5kTeI_c}{4C^2S}}$ (см. [2])
$p = T_и/T_л$;

$$a = T_л\cdot\sqrt{\frac{eI_c\cdot S}{5kTC^2}}.$$

Первый член в формуле (7) представляет шум сеточного тока, в рой — шум анодного тока.

Амплитуда выходного сигнала (в относительных единицах):

$$V_{11} = \frac{1}{2}[1-e^{-2/p}].$$

Поскольку V_{11} не зависит от параметра a, то можно определи $a_{экстр}$, при котором значение шума минимально:

$$a_{экстр} = \frac{1}{p}\sqrt{\frac{1-e^{-2/p}}{e^{-2/p}+2/p-1}}. \quad (1$$

При этом отношение сигнала к шуму Q максимально:

$$Q_{\max} = \frac{1 - e^{-2/p}}{2\sqrt[4]{(1 - e^{-2/p})\cdot[2/p - (1 - e^{-2/p})]}}. \tag{11}$$

Для полосы пропускания $\{1, 2\}$ получены следующие результаты ри $T_{л1} = T_{л2}$). Среднее значение квадрата шумового напряжения:

$$\overline{U}^2_{12} = \frac{1}{8}\left[\frac{3 - 4e^{-2/p} + e^{-4/p}}{a\cdot p} + a\cdot p\,(4\cdot e^{-2/p} - e^{-4/p} + 4/p - 3)\right]. \tag{12}$$

Амплитуда сигнала:

$$V = \frac{1}{4}(1 - e^{-2/p}). \tag{13}$$

Оптимальное значение a:

$$a_{\text{экстр}} = \frac{1}{p}\sqrt{\frac{3 - 4e^{-2/p} + e^{-4/p}}{4e^{-2/p} - e^{-4/p} + 4/p - 3}}. \tag{14}$$

Максимальное отношение сигнала к шуму:

$$Q_{\max} = \frac{1 - e^{-2/p}}{2\sqrt[4]{(3 - 4\cdot e^{-2/p} + e^{-4/p})\,[4/p - (3 - 4e^{-2/p} + e^{-4/p})]}}. \tag{15}$$

На рис. 2 приведена зависимость отношения сигнала к шуму от па- аметра p. За единицу принято максимальное отношение сигнала к шуму, торое может быть получено при обычном формировании на RC-цепях

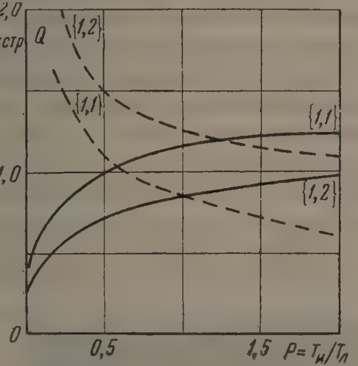


Рис. 2. Зависимость отношения сигнала к шуму Q (сплошные кривые) и $a_{\text{экстр}}$ (пунктир) от параметра p

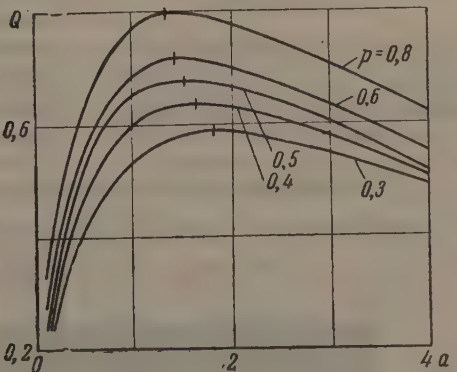


Рис. 3. Зависимость отношения сигнала к шуму от параметра a при заданных значениях p

ри тех же параметрах первой лампы и входной цепи [2]. Соответствующие значения $a_{\text{экстр}}$ приведены на том же рисунке (пунктирные линии). ак видно из рис. 2, отношение Q растет с увеличением p и в случае 1; 1} даже превосходит на 20% значение, которое может быть получено ри обычном способе формирования.

К сожалению, влияние дефицита нарастания приводит к тому, что p е может быть взято большим, чем 0,4÷0,5. Поэтому отношение сигнала шуму в случае $\{1,2\}$ ухудшается примерно в 1,5 раза. Полуширина ли- ии, обусловленная радиотехническими шумами, в этом случае должна оставить ∼ 28 keV. Однако такое значение Q может быть получено ишь в том случае, когда параметр a имеет оптимальное значение, а отно- шение S/I_c то же, что и в обычном случае формирования. Величина a пределяется из формулы (8). При обычно используемом в усилителях с низким шумом режиме первой лампы [3] и $T_л = 1,6$ мксек $a \approx$ (что далеко от экстремального значения (рис. 3). Следовательно, зад заключается в том, чтобы увеличить крутизну лампы S при сохранен отношения S/I_c (небольшое уменьшение этого отношения допусти поскольку Q зависит от S/I_c лишь как рень четвертой степени из этой величин Лучшим решением вопроса было бы пользование в качестве первой лампы у лителя лампы с большой крутизной. (нако опробование ламп типа 6Ж9П 6С3П показало, что они обладают не пустимо большим сеточным током.

Другим способом увеличения крутиз является повышение анодного напряж ния первой лампы. При этом S может бы увеличена в 3÷4 раза, но за счет неко рого уменьшения отношения S/I_c. Лучш результатов можно достигнуть при пара лельном соединении нескольких ла (3 — 4 лампы), поскольку в этом случае и I_c возрастают в одинаковое число ра

Мы ограничились лишь увеличени анодного напряжения первой лам 6Ж1П с 60 в до 120 V. Полуширина л нии генераторных импульсов в этом сл чае оказалась равной 45 keV (рис. 4) п $p = 0,5$ и $T_л = 1,6$ мксек. Этот фа говорит о том, что соединение в паралле хотя бы двух или трех ламп на входе ус лителя должно уменьшить полушири линии, обусловленную радиотехническ ми шумами, до $\sim$ 30 keV.

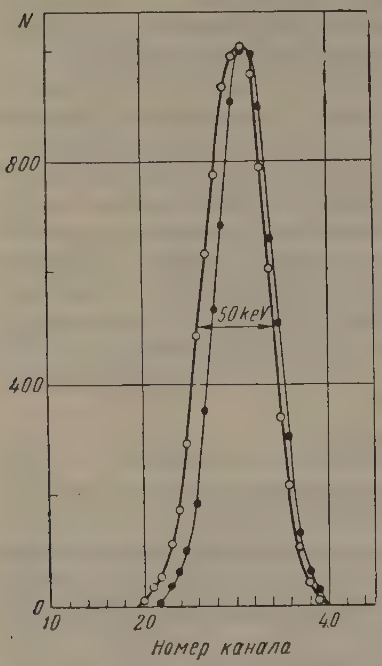


Рис. 4. Амплитудное распределение генераторных импульсов без загрузки (тонкая кривая) и с введением загрузки $8 \cdot 10^3$ импсек$^{-11}$ (жирная кривая)

Проверка работы спектрометра при большой загрузке

Для проверки работы спектрометра при большой загрузке бы проведено измерение α-спектра источника Pu^{238} интенсивност

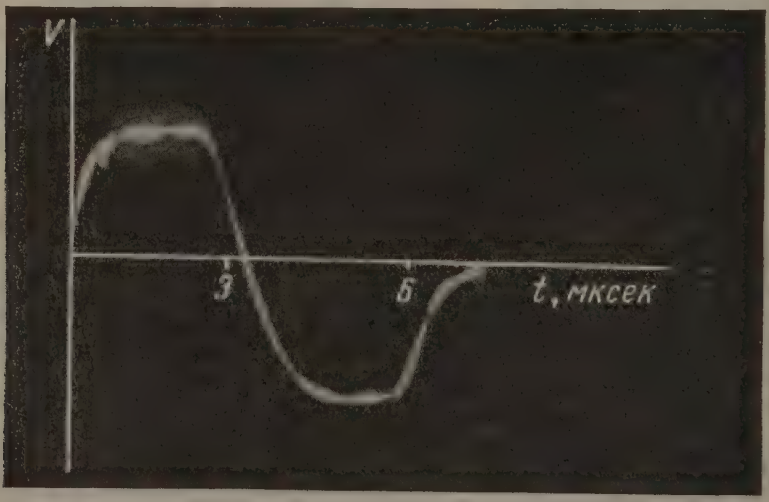


Рис. 5. Осциллограмма генераторных импульсов на выходе усилителя, сформированных при помощи двух короткозамкнутых линий

10^3 имп сек$^{-1}$, а также спектра генераторных импульсов, подаваемых
вход усилителя, одновременно с импульсами от α-частиц. На рис. 5
иведена осциллограмма генераторных импульсов на выходе усилителя,
ответствующих по амплитуде импульсам от α-частиц с энергией 5 MeV.
бщая длительность импульсов составляет
мксек (имеется в виду спад заднего фрон-
до 0,1% от амплитуды).

На рис. 4 (тонкая кривая) приведен спектр
нераторных импульсов, полученный при
сутствии на входе импульсов от α-частиц.
ирной кривой показан спектр тех же им-
ульсов при введении загрузки. При работе
большой загрузкой была использована
ециально разработанная для этих целей
ема, исключавшая из регистрации нало-
ившиеся импульсы. Как видно из сравнения
афиков на рис. 4, увеличение загрузки
ало сказывается на ширине и на положе-
и максимума линии.

α-Спектр Pu^{238} приведен на рис. 6. Полу-
ирина линии в этом случае оказалась рав-
ой 60 keV.

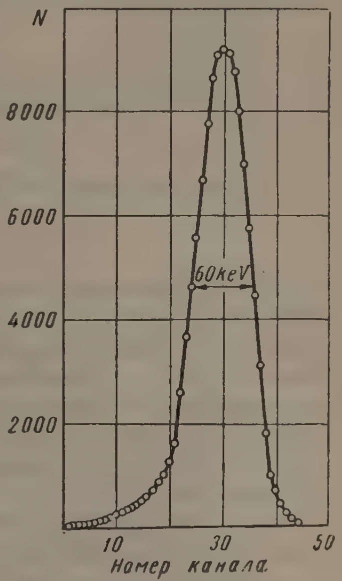


Рис. 6. α-Спектр Pu^{238}, снятый при загрузке $8 \cdot 10^3$ имп сек$^{-1}$

Анализируя полученные результаты, сле-
ует отметить, что основной вклад в полу-
ирину линии (45 keV) дают радиотехничес-
ие шумы. Но, как уже было показано, ве-
ичина шума может быть значительно умень-
ена введением дополнительных ламп. Та-
им образом, есть основание полагать, что полуширина α-линии может
ыть доведена по крайней мере до 40÷50 keV.

В заключение остановимся на некоторых из возможных применениях
ектрометра, работающего при большой загрузке. Мы уже отмечали, что
ри помощи такого спектрометра становится возможным изучение мало-
нтенсивных α-переходов. При достигнутой величине допустимой загруз-
и минимальная регистрируемая интенсивность в нашем спектрометре
оставляет $5 \cdot 10^{-6}$% от полной интенсивности.

Спектрометр, работающий при большой загрузке, может быть с успе-
ом использован для измерения α — γ-угловой корреляции. Более того,
акие измерения фактически невозможны при малой скорости счета в
амере (точнее, возможны в очень ограниченном числе случаев). Этим об-
тоятельством отчасти объясняется тот факт, что до сих пор ионизацион-
ая камера практически не применяется для изучения α — γ-угловых
орреляций, несмотря на все достоинства этого метода. Увеличение до-
устимой загрузки в спектрометре делает возможным использование
о в совпадении с β-спектрометром. Создание такого прибора было бы
резвычайно полезным для ядерной спектроскопии. Наконец, спектро-
етр, работающий при большой скорости счета, может быть использован
ри исследовании деления ядер на большом фоне импульсов от α-частиц.

Авторы выражают благодарность И. А. Фадееву и М. Ф. Соболев-
кой, принимавшим участие в конструировании длинных линий и в про-
едении расчетов.

Физико-технический институт Академии наук СССР

Цитированная литература

. Gillesp A. B., Signal, Noise and Resolution.— London, 1953.
. Воробьев А. А., Королев В. А., Солякин Г. Е., Приборы и техника эксперим., № 2, 95 (1959).
. Воробьев А. А., Королев В. А., Со кин Г. Е., Приборы и техника эксперим., № 1, 87 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

А. А. ВОРОБЬЕВ, А. П. КОМАР и В. А. КОРОЛЕВ

ИЗУЧЕНИЕ α-РАСПАДА U^{235} НА ИОНИЗАЦИОННОМ α-СПЕКТРОМЕТРЕ

Первые сведения о тонкой структуре α-спектра U^{235} были получен в 1951 г. Гиорсо [1] при помощи ионизационной камеры. Им были выд лены три группы α-частиц с энергиями 4,58 (10%), 4,40 (86%) и 4,20 Me (4%). В 1957 г. Пилгером [2] было проведено изучение α-спектра U^{2} на магнитном спектрометре, причем полученные им результаты доволь сильно расходятся с результатами Гиорсо: 4,559 (7%), 4,520 (3%), 4,32-÷4,37 (группа неразрешенных линий с интенсивностью 84%) и 4,117 ± 0,004 MeV(6%).

Среди результатов работ [2—5], посвященных исследованию γ-изл чения, сопровождающего α-распад U^{235}, также имеются разногласи Так, в работе [4] наблюдались γ-линии с энергиями 289 и 389 keV. В др гих работах [2,3] было показано, что в спектре отсутствуют γ-кванты с эне гиями, большими, чем 250 keV. В работе [2] наблюдалась линия 165 ke тогда как ни в одной из других работ такой линии не обнаружено. В бол шинстве полученных γ-спектров имеется линия с энергией 145 keV. Однак автор работы [4], ссылаясь на проделанные им контрольные измерени утверждает, что эта линия связана с обратным рассеянием γ-квантов энергией 185 keV. В этой же работе было обнаружено γ-излучение с эне гией ~ 110 keV, дающее совпадение с γ-квантами $h\nu = 75$ keV. Подобна же группа γ-квантов (109 keV) наблюдалась и в работе [5], но пр этом не было обнаружено никаких совпадений, связанных с этой гру пой.

Твердо установленным является наличие в спектре интенсивно (~ 70% на распад) линии с энергией 185 ± 2 keV, а также факт совпад ния этих γ-лучей с γ-квантами с энергией 200 ± 10 keV [2, 4]. Поскольк до сих пор не было произведено исследования γ-спектров в совпадени с выделенными группами α-частиц, то существовал довольно большой пр извол при размещении γ-линий в схеме распада [6].

Ниже приводятся результаты проведенного нами исследования α-ра пада U^{235} при помощи ионизационного α-спектрометра, работающего в со падении с γ-спектрометром. Был изучен α-спектр без совпадений с γ-кван тами, а также ряд γ-спектров в совпадении с различными группам α-частиц

Для измерений использовался источник, обогащенный изотопом U^{23} Однако наиболее интенсивной линией в спектре была линия U^{234} (98% Эта линия была использована нами для стабилизации коэффициента уси ления усилительного тракта α-спектрометра, а также служила эталоно при измерении энергии α-частиц U^{235}. Была применена также стабилиза ция коэффициента усиления ФЭУ, причем стабилизирующими служил импульсы от γ-квантов небольшого источника Cs^{137} (~ 50 имп $сек^{-1}$ наклеенного на кристалл. В основных измерениях использовался кр сталл NaJ (Tl) 30 × 10 мм. Полуширина линии Cs^{137} составляла окол 8%, причем применение стабилизации позволяло сохранить это разреше ние практически на любой длительный промежуток времени.

Для улучшения α-спектра была использована электронная коллима- ия, сократившая скорость счета в два раза. Число совпадений составля- ~4 имп мин$^{-1}$. При столь малой скорости счета большое значение ело использование двухмерного многоканального анализатора (при ом γ-спектр регистрировался на 50-канальном анализаторе, α-спектр — 28-канальном).

В режиме α — γ-совпадений был произведен всего лишь один опыт 00 час измерений), после чего можно было построить γ-спектры на сов-

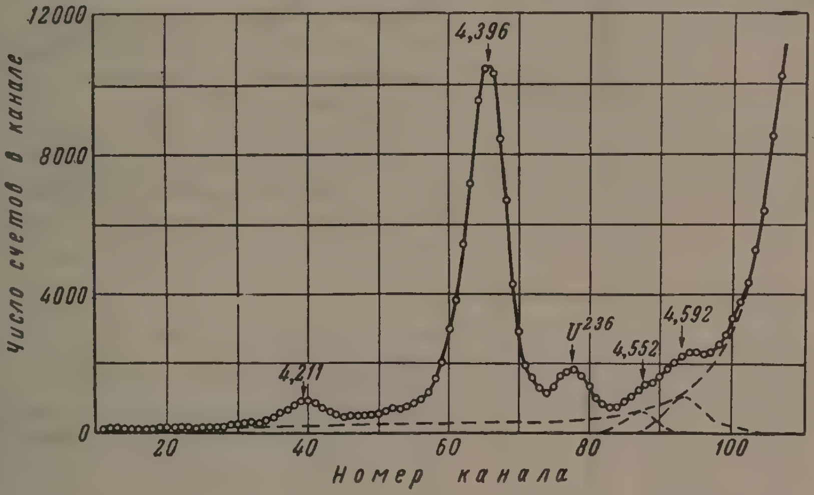


Рис. 1. α-спектр U^{235} без совпадений с γ-квантами

адение с любым α-каналом и, наоборот, α-спектры на совпадение с любой -линией. Использование двухмерного анализатора не только резко со- ращает время измерений, но и повышает надежность результатов, ис- лючая возможные ошибки из-за нестабильности аппаратуры или вслед- твие изменения условий работы.

На рис. 1 приведен α-спектр U^{235}, полученный без совпадений γ-квантами.

Значение энергий выделенных α-групп, их интенсивности, а также оэффициенты запрета приведены в табл. 1. При измерении энергии вво- илась небольшая поправка (4 keV для линии 4,396 MeV), учитывающая ависимость ионизации от энер- ии. Погрешность измерения оставляет ± 3 keV. Линия с нергией 4,486 MeV, по-видимо- у, принадлежит U^{236}. В источ- ике, приготовленном из друго- о материала, она не обнаружи- ается (рис. 2). При определе- ии интенсивности линии α_3 бы- а учтена небольшая примесь сновной линии U^{238} (E_α = = 4,195 MeV). При определении нтенсивности α_0 учитывалось аличие α-группы U^{234} (E_α = 4,594 MeV), соответствующей переходу на ровень 4$^+$. Кроме того, энергия и интенсивность этой линии были опре- елены из спектра естественной смеси изотопов урана, где содержание U^{235} относительно U^{234} вдвое больше, чем в обогащенном источнике, и где озможна точная экстраполяция хвоста линии U^{234} по аналогии с ли- ией U^{238}.

Таблица 1

Энергии и интенсивности α-линий U^{235}

α-группа	E_α, MeV	Энергия уровня, keV	Интенсивность, %	Коэф. запрета
α_0	4,592	0	6,5	1800
α_1	4,552	41	2,5	800
α_2	4,396	199	84	4,6
α_3	4,211	385	7	1,7

Результаты изучения α-спектра U^{235} находятся в согласии с резул татами Гиорсо, хотя последние носят лишь качественный характер (ос бенно это относится к измерению энергий). При той разрешающей спосо ности, какой обладал спектрометр Гиорсо, α_0 и α_1 не могли быть разрешен и регистрировались как одна группа с интенсивностью 9%. Сравнива же наши результаты с результатами Пилгера, легко видеть большое ра личие в значениях энергий α-групп, особенно для α_3. Даже если счита значение 4,117 MeV результатом как го-то недоразумения, энергии остальны групп отличаются от наших на ~30 ke Мы относим это расхождение за сче неправильной градуировки магнитно спектрометра Пилгера.

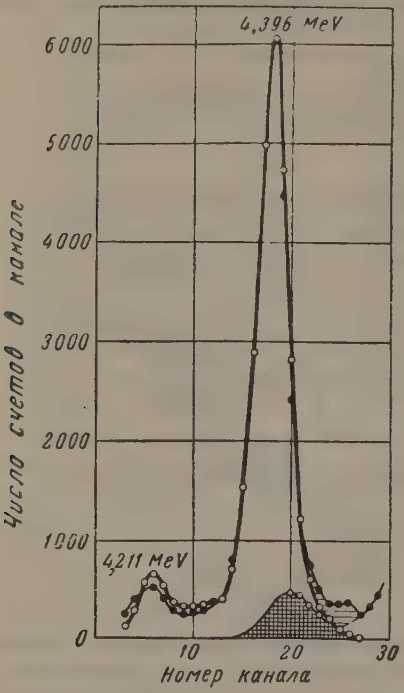


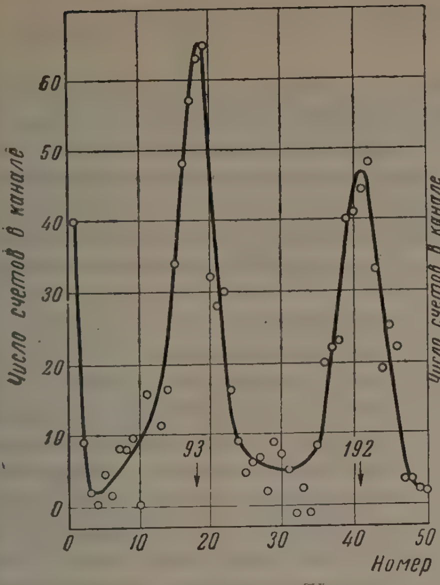
Рис. 2. α-Спектр U^{235}. Жирная линия - α-спектр на совпадения с γ-квантами без ра деления последних по энергии. Дважды з штрихованная площадь—часть линии α_2, да щая совпадения с γ-квантами с энергией 93 ke Тонкая линия — α-спектр без совпадений. Ре кой штриховкой отмечена часть α-спектр обусловленная смещением части импульсов л нии α_2 из-за добавления ионизации от L-эле тронов и не проявляющаяся и при совпад нии с γ-квантами (использована для определ ния КВК на L-оболочке)

Недавно С. А. Баранов и А. Г. З ленков произвели изучение α-спектр U^{235} на новом магнитном спектромет с большой светосилой [7]. Им удалос выделить в спектре ряд линий, сред которых имеются линии с энергией 4,550 (3,5%), 4,394 (70%) и 4,21 MeV(6%). Значения энергий этих линий с большой точностью совпада с нашими результатами.

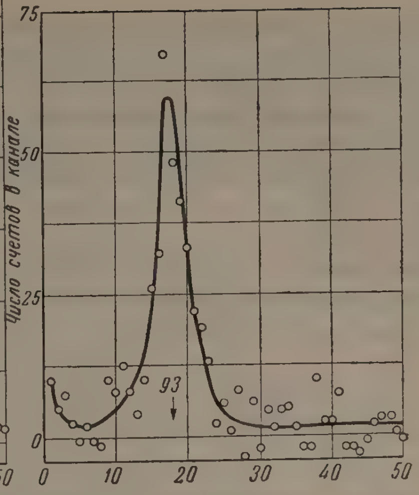
На рис. 3 приведены γ-спектры на совпадение с различными каналам α-анализатора. Для градуировки γ-спектрометра были использованы име щиеся в спектре линии 52,4, 93 и 185 keV (рис. 3, 4). Группа α_3 сопр вождается каскадом γ-квантов. Однако, зная относительные интенсивност α-групп без совпадений, а также γ-спектр, соответствующий переходу и промежуточного в каскаде состояния (рис. 3, *в*), можно было построит разностные спектры.

Таким образом, γ-спектры на рис. 3, *а* и 3, *б* представляют γ-перехо из верхнего состояния в промежуточное. Прямые переходы в нижнее с стояние отсутствуют. Линия с энергией 93 keV является рентгеновски *K*-излучением Th^{231}. Энергия γ-перехода определена равной 192 keV Возможно, что на самом деле эта линия состоит из двух близких п энергии линий. По отношению интенсивностей линий с энергией 9 и 192 keV определен коэффициент конверсии перехода 192 keV н *K*-оболочке. При этом интенсивность линии 93 keV была удвоена

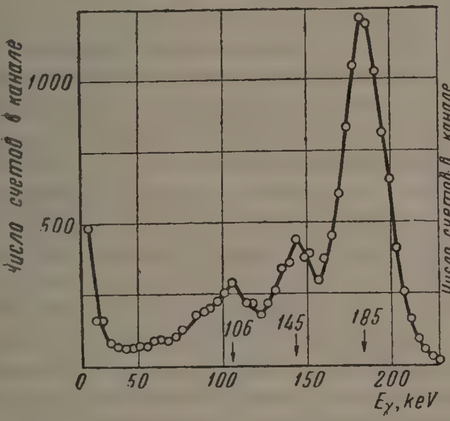
Рис. 3. γ-Спектры на совпадение с различными каналами α-анализатора: *а* — разност ный γ-спектр на совпадение с 5—7-м каналами; *б* — разностный γ-спектр на совпадени с 9—11-м каналами; *в* — γ-спектр на совпадение с 17—19-м каналами; *г* — γ-спект на совпадение с 20-м каналом; *д* — γ-спектр на совпадение с 21-м каналом; *е* — γ спектр на совпадение с 22—27-м каналами


Число счетов в канале
0
10
20
30
40
50
60
93
192
0
10
20
30
40
50
Номер канала

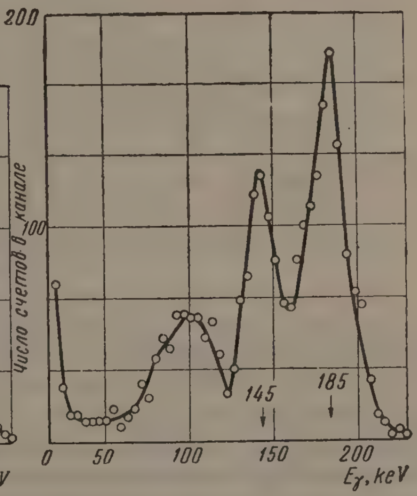
а


Число счетов в канале
0
25
50
75
93
0
10
20
30
40
50

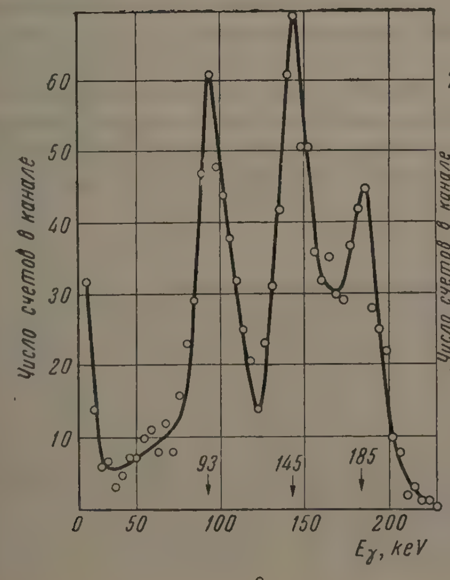
б


Число счетов в канале
500
1000
106
145
185
0
50
100
150
200
Eγ, keV

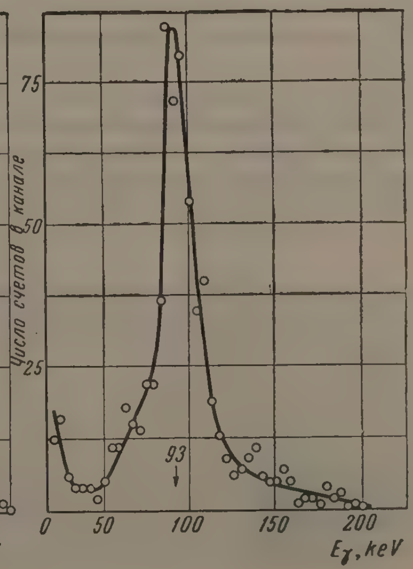
в


200
100
Число счетов в канале
145
185
0
50
100
150
200
Eγ, keV

г


Число счетов в канале
10
20
30
40
50
60
93
145
185
0
50
100
150
200
Eγ, keV

д


Число счетов в канале
25
50
75
93
0
50
100
150
200
Eγ, keV

е

поскольку половина импульсов от α-частиц, сопровождающихс электронами конверсии, смещается в сторону бо́льших энергий (рис. 3, *б*) Определенный таким образом КВК оказался равным 2 ± 0,5.

Из сравнения с теоретическими значениями коэффициентов конверси (табл. 2) можно заключить, что данный переход — типа *M*1.

Линия α_2 (рис. 3, *в*) сопровождается излучением γ-квантов с энергиям 185 ± 2, 145 ± 2 и 106 ± 3 keV и относительными интенсивностям 82 : 13,5 : 4,5.

Сравнение с графиками, представленными на рис. 3, *г* и 3, *д*, доказывает, что излучение с энергией 145 keV является ядерным, а не результатом рассеяния γ-квантов с бол шей энергией. Наблюдаемое изменение относительной интенсивности линий связано, по-видимому, тем, что после излучения кванта энергией 145 keV ядро остается возбужденном состоянии и это возбуждение снимается испускание конверсионного электрона, чт приводит к смещению соответствующей α-линии. Переход же энергией 185 keV идет, очевидн в основное состояние.

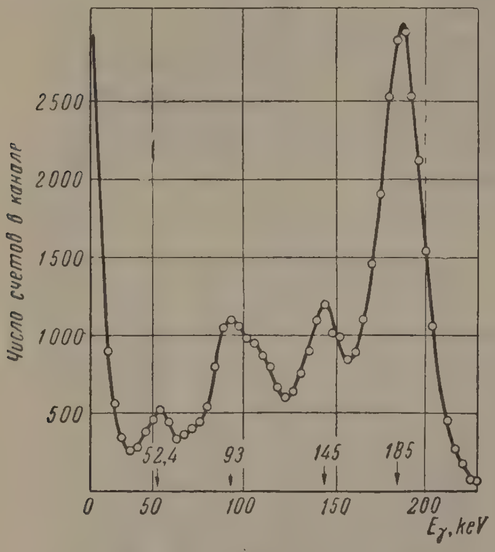


Рис. 4. γ-спектр, снятый на совпадения с α-частицами, но без разделения последних по энергии

γ-Линия 106 keV не может быт комптоновским пиком, так как дл энергии 185 keV максимальна энергия комптоновского электрон равна 75 keV.

С другой стороны, максимальна энергия рассеянного в обратно направлении γ-кванта составля 110 keV, что несколько выше наблюдаемого значения 106 keV.

Используемый нами кристалл поглощал 70% квантов с энергие 185 keV, поэтому, вообще говоря, рассеяние назад могло иметь мест Было произведено контрольное измерение γ-спектра на совпадение с с более толстым кристаллом (25 мм), полностью поглощавшим γ-излучение с энергией 185 keV. Полное подобие полученного при этом спектр и спектра, изображенного на рис. 3, *в*, доказывает, что γ-линия с энергие 106 keV не может быть объяснена обратным рассеянием квантов с большо энергией.

Мультипольности γ-переходов 185, 145 и 106 keV были определены п измеренным коэффициентам конверсии на *K*- и *L*-оболочках. Для определения числа распадов, сопровождающихся рентгеновским *K*-излучение был построен α-спектр на совпадение с $E_\gamma = 93$ keV (дважды заштрихова

Таблица 2

Определение мультипольности γ-переходов

E_γ, keV	КВК на *K*-оболочке					КВК на *L*-оболочке					Тип излучения
	*E*1	*E*2	*M*1	*M*2	Эксп.	*E*1	*E*2	*M*1	*M*2	Эксп.	
185	0,089	0,178	2,28	10	0,10 ± 0,02	0,018	0,54	0,55	4,7	0,07 ± 0,05	*E*1 + ⩽0,5% *M*2
145	0,16	0,25	5,7	23		0,036	1,88	1,06	11		*E*1 + ⩽1,5% *M*2
106	—	—	—	—		0,083	7,68	2,72	41		1
192	0,07	0,15	2,04	8	2 ± 0,5						*M*1

я площадь на рис. 2). Отсюда суммарный коэффициент конверсии на
-оболочке определен равным 0,10 ± 0,02.

Для определения верхнего предела суммарного КВК на L-оболочке
ла использована разность площадей спектров без совпадений и с совпа-
ниями (заштрихованная площадь на рис. 2). Для вычисления КВК ве-
чина этой площади удваивалась и относилась к общей площади спектра.
ачение суммарного КВК на L-обо-
чке оказалось равным 0,07 ± 0,05.

Из сравнения полученных зна-
ний КВК с теоретическими [8]
бл. 2) были определены мульти-
льности γ-переходов. Определение
оводилось следующим образом.

γ-Переход 185 keV. Чистые
1 и $M2$-переходы исключаются
авнением КВК на K-оболочке, пе-
ход $E2 + M1$ исключается по КВК
L-оболочке. Остается $E1 + M2$,
ичем примесь $M2$ должна быть
ньше 0,5%.

γ-Переход 145 keV. Если
$+ M1$ имеет место, то примесь
1 должна быть меньше 5% (исклю-
ние по K-оболочке), но в этом слу-
е только за счет данного излучения
ло бы 25 L-электронов конверсии
100 γ-квантов, что более чем в три
за превышает наблюдаемое экспериментальное значение для суммы всех
лучений.

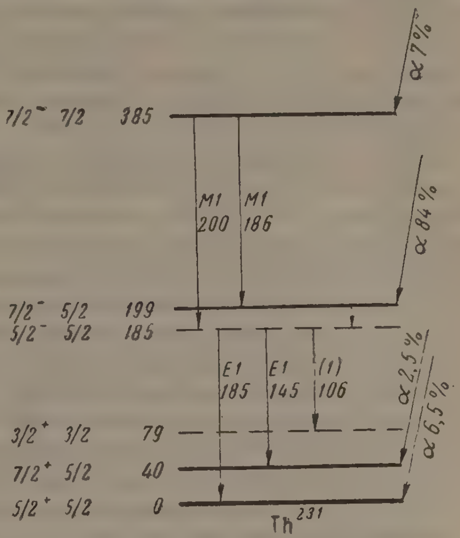


Рис. 5. Схема уровней Th^{231}

Таким образом, возможным типом излучения является лишь $E1 + M2$,
ичем примесь $M2$ не превышает 1,5%.

γ-Переход 106 keV. Относительно этого излучения можно лишь
верждать, что оно не может быть чисто квадрупольным. Действительно,
и типе излучения $E2$ число L-электронов конверсии составило бы 35%
общего числа γ-квантов (при $M2$ еще больше), что, как мы уже пока-
ли, не может иметь места. Таким образом, в излучении 106 keV должна
ить примесь дипольного излучения, причем если имеет место $E1 + M2$,
$E1 \geqslant 90\%$, в случае же $M1 + E2$ примесь $M1$ составляет не менее 70%.
елать выбор между этими двумя вариантами на основании наших дан-
ых невозможно. Значения энергий наблюдаемых γ-переходов и их муль-
польности приведены в табл. 2.

Основываясь на данных измерений α- и γ-спектров, можно предложить
зможный вариант схемы α-распада U^{235} (рис. 5). Согласно схеме Нильс-
на 141-й нейтрон должен занимать уровень $^5/_2{}^+$ (633). Это значение
приписывается основному состоянию Th^{231}. Следует отметить, что в этой
ласти ядер во всех случаях, когда удавалось измерить спин и четность
новного состояния, они всегда совпадали с предсказанными по схеме
ильссона.

Следующий уровень, по-видимому, является ротационным сателлитом
новного уровня. Вычисленные при этом предположении приведенные
роятности переходов с энергиями 185 и 145 keV согласуются с экспери-
ентальными значениями. Уровень с энергией 185 keV введен в схему
виду несоответствия энергии γ-излучения расстоянию между группами
— α_2 и α_2 — α_3, выходящему за пределы экспериментальных ошибок.
начения мультипольностей α-переходов с этого уровня определяют ха-
актеристики этого уровня: $^5/_2{}^-$ либо $^7/_2{}^-$. Оба эти значения допуска-
тся схемой Нильссона. Однако значение $^7/_2{}^-$ маловероятно, поскольку
-переход на этот уровень не является облегченным (основное состояние

U^{235} есть $^7/_2{}^-$). Облегченным является переход на уровень 385 keV, к
торому и приписывается значение спина $^7/_2{}^-$, что также соответствуе
значению мультипольности γ-переходов с этого уровня.

Если наблюдаемая γ-линия 192 keV действительно состоит из дву
линий, то, исходя из формы γ-спектра, по-видимому, можно утверждат
что эти линии сравнимы по интенсивности и, следовательно, обе они т
па $M1$. Но в таком случае уровню с энергией 199 keV следует приписат
спин $^7/_2{}^-$ и допустить, что он принадлежит к ротационной полосе с $K = {}^5/$
Малое расстояние между уровнями 185 и 199 keV (14 ± 5 keV), возможн
является результатом «взаимодействия» уровня 199 keV ($^7/_2{}^-$, $^5/_2$)
уровнем 385 keV ($^7/_2{}^-$, $^7/_2$) [9].

При размещении в схеме γ-перехода с энергией 106 keV возника
некоторые трудности. Если этот переход идет с уровня 185 keV, то ур
вень с энергией 79 keV не может быть вторым ротационным уровнем ниж
ней полосы, во-первых, потому, что при этом не может быть дипольно
перехода, во-вторых, потому, что при этом не выполняется правило инте
валов энергий, в-третьих, потому, что наблюдаемая интенсивность пер
хода почти на порядок превышает вычисленное для этого случая значен
приведенной вероятности перехода (0,5%). Если же этот переход ид
непосредственно с уровня 199 keV, то совершенно непонятным являетс
отсутствие интенсивных переходов с этого же уровня с энергией 200
160 keV. Это заставляет предположить, что переход с энергией 106 ke
идет с уровня 185 keV, а уровень 79 keV имеет одночастичную природ

Схема Нильссона допускает наличие одночастичных уровней со сл
дующими характеристиками: $^5/_2{}^-$, $^3/_2{}^+$, $^7/_2{}^-$, $^1/_2{}^+$. Поскольку $^5/_2{}^-$
$^7/_2{}^-$ уже использованы и поскольку уровень 79 keV не может иметь спи
$^1/_2$ (γ-излучение 106 keV — дипольное), то остается приписать ему зн
чение спина $^3/_2$ и четность $^+$. Следует, однако, отметить, что проведенна
идентификация уровней носит лишь предположительный характер и
является окончательной. Однако можно утверждать, что она не против
речит имеющимся в настоящее время экспериментальным данным.

В заключение авторы выражают искреннюю признательност
С. А. Баранову и А. Г. Зеленкову, принявшим участие в обсуждении р
зультатов и любезно ознакомившим нас с результатами своей работы д
ее опубликования. Авторы благодарны также М. Ф. Соболевской за бол
шую помощь в проведении измерений.

Цитированная литература

1. Ghiorso A., Phys. Rev., **82**, 979 (1951).
2. Pilger R. C., Stephens F. S., Asaro J. F., Perlman I., Bul
Amer. Phys. Soc., Ser II, **2**, 394 (1957).
3. Malich G. W., Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, **1**, 43 (1956).
4. Johnsson S. A. E., Arkiv fys., **10**, 97 (1956).
5. Stephens F. S., Ph. D. Thesis.— University of California, 1955.
6. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Схемы распада радиоактивных яде
Изд. АН СССР, М.— Л., 1958.
7. Баранов С. А., Зеленков А. Г. Доклад на X Всесоюзном совещани
по ядерной спектроскопии.— Москва, 1960.
8. Слив Л. А., Банд И. М., Таблицы КВК γ-излучения.— Изд. АН ССС
М.— Л., 1958.
9. Kerman A. K., Kgl. danske vied. selskab. Mat.-fys. medd., **30**, N 15 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

О. А. АЛЕКСАНДРОВ, Ю. А. НЕМИЛОВ, М. К. НИКИТИН и Ш. ПИСКОРЖ

ИССЛЕДОВАНИЕ СХЕМЫ РАСПАДА Eu^{147}

На двухканальном сцинтилляционном спектрометре со схемой быстро-
дленных совпадений (разрешающее время $5 \cdot 10^{-8}$ сек) проводилось
следование $\gamma - \gamma$-совпадений и угловой анизотропии каскадного γ-пе-
хода 76—120 keV при Eu^{147} с периодом полураспада $T = 24$ дня [1].
Европиевая фракция выделялась хроматографически из танталовой
шени, облученной на синхрофазотроне ОИЯИ. Выделенная европие-
я фракция выдерживалась в течение 30 дней с таким расчетом, чтобы
ачительно уменьшить вклад активностей Eu^{146} и Eu^{145} ($T = 5$ дней)
олучаемые результаты. Соотношение указанных изотопов в смеси про-
рялось периодически путем исследования γ-спектра.

Кроме Eu^{147}, в изучаемой фракции присутствовала активность, убы-
ющая с $T > 50$ дней, принадлежащая $Eu^{148,149}$. Наличие ее сильно
трудняло исследования.

Исследование спектра конверсионных электронов Eu^{147} проводилось
работе [2]. Авторами обнаружены следующие γ-переходы: 76,5, 121,
3, 600, 676 и 800 keV. γ-Спектр Eu^{147} исследовался также на сцинтилля-
онном спектрометре [3]. Обнаружены γ-переходы с энергией 80, 124 и
0 keV. Проводились попытки измерения $\gamma - \gamma$-совпадений в Sm^{147} [4, 5].
торами указывается на отсутствие совпадений между γ-переходами 121
200 keV и рентгеновским излучением Sm^{147}. При увеличении разрешаю-
его времени схемы совпадений до $3 \cdot 10^{-6}$ сек авторы наблюдали совпаде-
я рентгеновского излучения Sm^{147} с γ-лучами 121 keV. Этот факт ими,
тественно, интерпретирован как наличие изомерного уровня с энергией
1 keV в Sm^{147}. С другой стороны, в работе [6] измерен верхний предел
еднего времени жизни $\tau \leqslant 2 \cdot 10^{-10}$ сек уровня 121 keV.

Отсутствие совпадений между γ-переходами 121 и 200 keV свидетель-
вует о наличии двух уровней Sm^{147} с энергией 120 и 200 keV, а из данных
β-распаду Pm^{147} следует, что одним из первых возбужденных состоя-
й Sm^{147} является уровень 121 keV.

Нами установлено наличие следующих каскадных γ-переходов: 76—
0—600, 120—676 и 200—600 keV. Измерялись также совпадения рентге-
вых лучей (энергии около 40 keV) с мягкими γ-лучами. Результаты этих
мерений представлены на рис. 1.

Как видно из графика, имеются пики совпадений со всеми γ-перехо-
ми в этой области энергии, что свидетельствует об отсутствии у Sm^{147}
омерных уровней. Присутствие пика совпадений в районе 76 keV сви-
тельствует о том, что он не может являться пиком сложения рентгенов-
их γ-квантов K-захвата и рентгеновских γ-квантов внутренней конвер-
и от γ-линий 121 и 200 keV в кристалле, как это предполагалось в ра-
те [1]. Наличие пика совпадений в районе 40 keV объясняется совпа-
ниями рентгеновских γ-квантов K-захвата и рентгеновских γ-квантов
утренней конверсии от γ-переходов 121 и 200 keV.

На рис. 2 и 3 представлены результаты измерения совпадений с γ-лу-
ми 76 keV. Наличие некоторого количества совпадений в районе 80

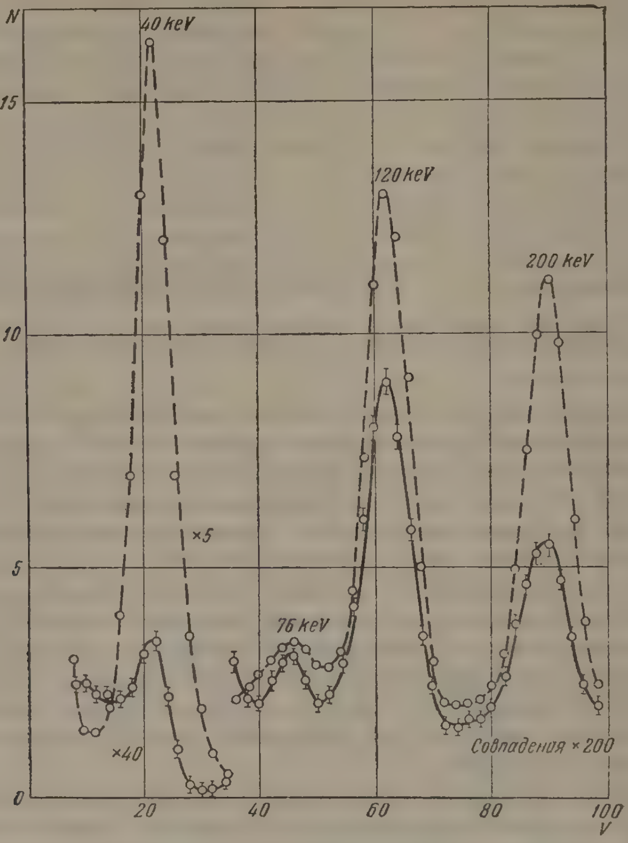


Рис. 1. Спектр γ-лучей Eu^{147}, дающих совпадения с рентгеновским излучением $E_\gamma = 40$ keV

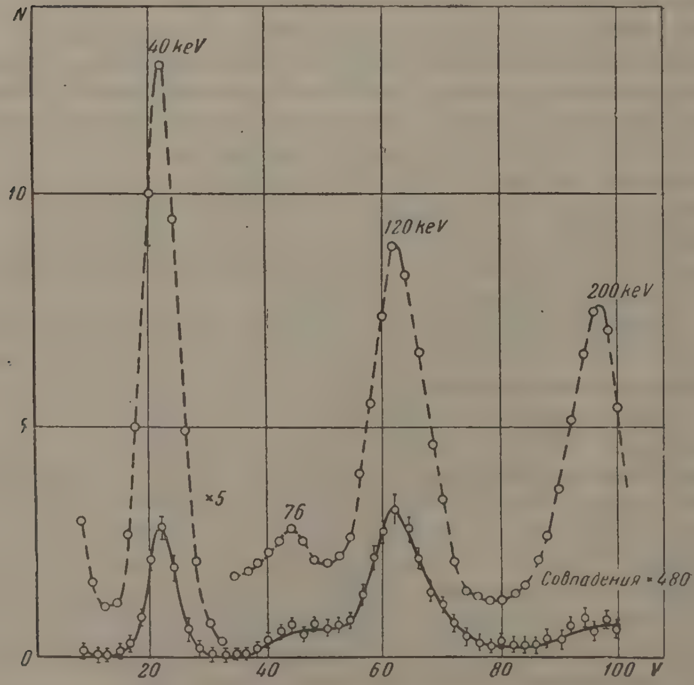
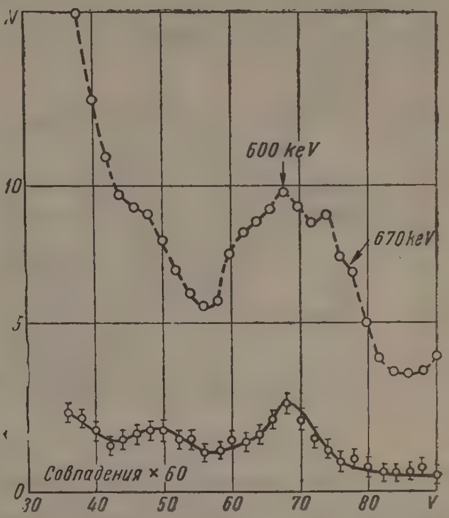


Рис. 2. Спектр γ-лучей (мягкая область) Eu^{147}, дающих совпадения с γ-лучами 76 keV

00 keV объясняется тем, что в фиксированный канал, кроме γ-квантов
нергией 76 keV, попадает часть комптоновского распределения от γ-
ний 600 и 676 keV. Форма одиночного γ-спектра в жесткой области
ясняется наложением фотопиков от γ-лучей 540 и 630 keV, принадле-
щих Eu^{148} или Eu^{149}.

На рис. 4 и 5 изображены резуль-
ы измерения совпадений с γ-кван-
и 120 keV. Наличие совпадений в
оне 120 и 200 keV также объяс-
тся тем, что в фиксированный
ал, кроме γ-квантов с энергией
keV, попадала часть комптонов-
го распределения от γ-линий 600
76 keV.



. 3. Спектр γ-лучей (жесткая область)
^{47}, дающих совпадения с γ-лучами
76 keV

На рис. 6 и 7 представлены результаты измерения совпадений с γ-лучами
keV. Нами измерялась также угловая анизотропия $A = \frac{w\,(180°) - w\,(90°)}{w\,(90°)}$
каскадного γ-перехода 76 — 120 keV, которая оказалась равной
$= -0{,}249$. Отсюда мы определили коэффициент A_2 в выражении для
кции $w(\vartheta)$: $A_2 = 0{,}21 \pm 0{,}08$.

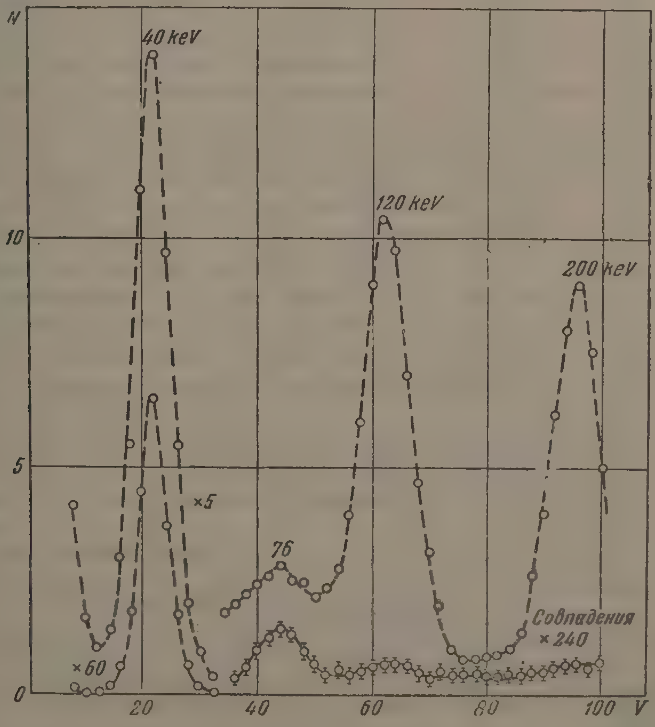


Рис. 4. Спектр γ-лучей (мягкая область) Eu^{147}, дающих совпадения с γ-лучами 120 keV

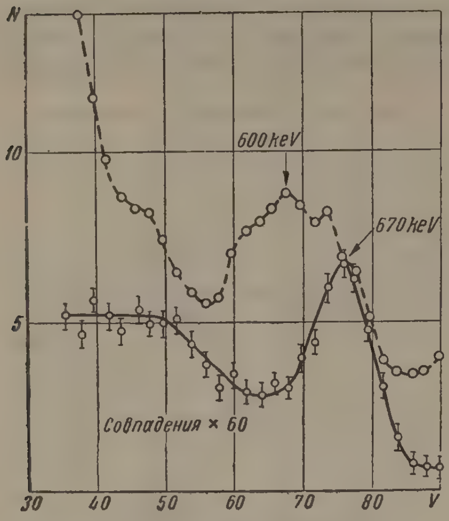


Рис. 5

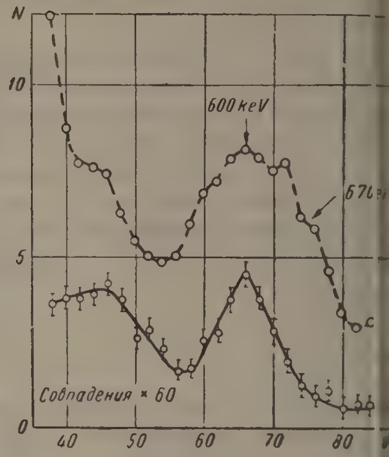


Рис. 6

Рис. 5. Спектр γ-лучей (жесткая область) Eu^{147}, дающих совпадения с γ-лучами 12

Рис. 6. Спектр γ-лучей (жесткая область) Eu^{147}, дающих совпадения с γ-лу
200 keV

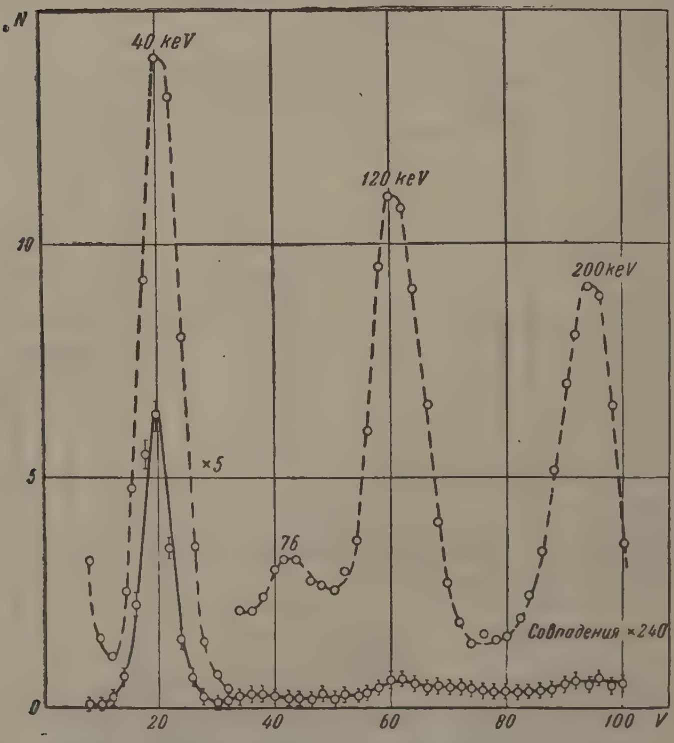


Рис. 7. Спектр γ-лучей (мягкая область) Eu^{147}, дающих совпадения с γ-лучами 200 keV

Все наши экспериментальные данные по γ — γ-совпадениям согласуся со схемой распада, построенной из чисто энергетических соотношей в работе [2].

Коэффициент A_2 сравнивался с теоретически вычисленными для разных значений спинов и мультипольностей γ-переходов. Для последоельности квантовых характеристик $f_{7/2}$, $h_{9/2}$ и $f_{5/2}$ и мультипольностей $= 2$ и $I_2 = 1$ $A_2 = -0{,}131$. я последовательностей спи, приведенных в работе[2] , $f_{7/2}$ и $f_{5/2}$), коэффициент $= +0{,}05$. В работе [7] иведены следующие характиститики уровней: $^7/_2-$, $^5/_2-$ $^3/_2-$. В этом случае $A_2 = +0{,}05$. Следовательно, поенное нами значение кофициента A_2 в пределах грешности согласуется с следовательностью спинов , $h_{9/2}$, $f_{5/2}$).

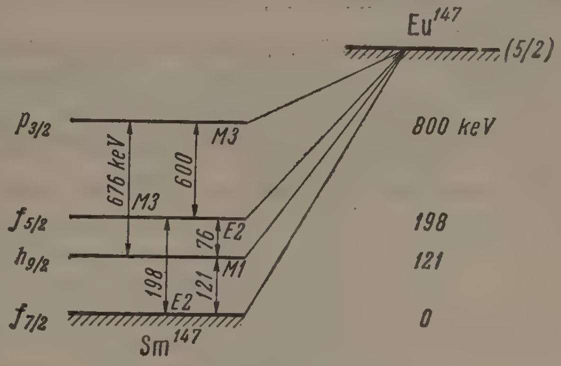


Рис. 8. Схема распада Eu ^{147}

Выбор значения спина и тности для основного состоия Sm^{147} не противоречит данным по β^--распаду Pm^{147}. Согласно моде Майер основное состояние Pm^{147} — типа $d_{5/2}$. Следовательно, β-переход жду основными состояниями Pm и Sm принадлежит к числу запрещенх β^--переходов первого порядка. Экспериментальная величина $\ln\tau f = 7{,}5$ противоречит этому предположению. В пользу сказанного свидетельзует и экспериментальное определение спина основного состояния ядра ^{147}, проведенное в работе [8].

Основное состояние ядра Sm^{147}, согласно одночастичной модели, яется состоянием типа $h_{9/2}$ или $f_{7/2}$.

Рассмотрим возможные значения мультипольностей γ-переходов. Пеход $h\nu = 76$ keV не может принадлежать к типу $E1$, так как интенсивсть его мала. Коэффициент конверсии и отношение K/L для этого рехода не измерены. Относительная интенсивность этого перехода [2] идетельствует в пользу того, что он типа $M1$ или $E2$. Согласно нашим мерениям переход типа $M1$ не разрешается правилами отбора по спину. едовательно, этот переход должен быть типа $E2$.

Переход $E_\gamma = 120$ keV, согласно измеренному в работе [2] отношению L, является переходом типа $M1 + E2$.

Вывод, сделанный в [6] из измеренного значения величины верхнего едела времени жизни уровня 121 keV $\tau \leqslant 2 \cdot 10^{10}$ сек о том, что этот переч типа $E1$, по-видимому, неправилен, так как этот переход запрещен авилами отбора по четности: согласно нашим результатам, он должен ть типа $M1$.

Полученное в [2] значение отношения $K/L = 3{,}4 \pm 0{,}3$ для перехода $= 200$ keV хорошо согласуется с предположением, что это чистый реход типа $E2$. Это значение не противоречит правилам отбора по спину четности.

Переходы 600 и 676 keV, согласно правилам отбора по спину и четно и по относительным интенсивностям, должны быть, по-видимому, па $M3$.

На основании вышесказанного нами предложена следующая схема спада для Eu^{147} (рис. 8).

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Городинский Г., Мурин А., Покровский В., Преоб женский Б., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1624 (1957).
2. Антоньева Н., Башилов А., Джелепов Б., Преображ ский Б., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, № 8, 906 (1958).
3. Городинский Г., Мурин А., Покровский В., Преображ ский Б., Титов Н., Докл. АН СССР, 112, № 3, 405 (1957).
4. Городинский Г., Фирсов Е., Уч. зап. Ленингр. пед. ин-та, 10, 7 (1957).
5. Городинский Г., Фирсов Е., Уч. зап. Ленингр. пед. ин-та, 197, 7 (1958).
6. Берлович Э., Гротовский К., Бониц М., Бреслав Преображенский Б., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1643 (1957).
7. Джелепов Б., Пекер Л., Схемы распада радиоактивных ядер.— И АН СССР, М.— Л., 1958.
8. Murakawa K., Phys. Rev., 93, 1232 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Б. ДАЛХСУРЕН, И. Ю. ЛЕВЕНБЕРГ, А. Н. МУРИН, Ю. В. НОРСЕЕВ,
В. П. ПОКРОВСКИЙ и И. А. ЮТЛАНДОВ

О ЦЕПОЧКЕ РАСПАДА $Yb^{164} \rightarrow Tu^{164} \rightarrow Er^{164}$

Существование 75-минутной позитронной активности во фракции Yb, лучающегося в реакции глубокого расщепления при облучении Ta отонами высокой энергии, было установлено в ряде работ [1—3]. аничная энергия позитронов составляет 2400 keV, по данным [1], 00 keV, по [2], и 2940 keV, по [3]. В последней работе были обнаружены кже конверсионные электроны, соответствующие переходам 91,5 и 1 keV.

Авторами работы [3] была предложена новая идентификация этой тивности. Они предположили, что ее $A = 164$, т. е. что существует изо- п Tu^{164}, распадающийся путем испускания позитронов на уровни ,5 и 302 keV Er^{164}.

Мы попытались получить прямые доказательства существования дочер- й активности у Yb (75 мин) и, в частности, определить ее период полу- спада. Для разделения Yb и дочерних изотопов Tu был использован оматографический метод. При помощи сцинтилляционных γ-спектро- тров (с многоканальным анализатором АМА-3С и автоматическим одно- нальным) измерялись γ-спектры полученных таким образом препаратов.

Поиски Tu^{164} в дочернем Tu не дали достоверных результатов, что было толковано как следствие малой величины периода полураспада Tu^{164} момента появления Yb в хроматограмме до начала измерения дочернего проходило не менее 15 мин). Попытки более быстрого разделения Yb Tu также не привели к успеху, так как в этом случае разделение было полным.

Поэтому мы перешли к установлению накопления Tu^{164} в Yb. Для этой ели с переднего фронта хроматограммы разделения Yb и Tu брали каплю b и прослеживали изменение интенсивности γ-лучей 510 keV (пика анни- ляционного излучения) в зависимости от времени. Измерения начина- сь спустя 2 ÷ 3 мин после выхода капли из колонки.

Выбор линии 510 keV был обусловлен тем, что позитронное излучение ~3 MeV) должно принадлежать Tu^{164} (разность масс Tu^{164} и Er^{164} состав- ет 3785 keV по [4] и 3097 keV по [5]), а не Yb^{164} (разность масс Yb^{164} Tu^{164} 1232 и 1301 keV по указанным работам соответственно). Благо- иятствующими обстоятельствами являлись также отсутствие заметного γ-излучения у других изотопов Yb, присутствовавших во фрак- ии (Yb^{166}, Yb^{169} и Yb^{167}; последний к тому же обычно распадался к мо- нту разделения), и большая интенсивность γ-квантов 510 keV в спект- Yb.

На рис. 1 представлен результат одного из опытов. Изображен только чальный участок (измерения длились обычно 5 ÷ 7 час, так что период мин прослеживался хорошо). Отчетливо видно накопление; период очернего Tu^{164}, получаемый отсюда, равен 2 мин. Измерения выполня- сь, в основном, на многоканальном анализаторе; длительность снятия ектра составляла обычно 30 сек, так что было возможно проводить изме- ния каждую минуту. Большое удобство представляла запись спектра, набранного на АМА-3С, на самописец. Данные, полученные в паралле ных измерениях на одноканальном γ-спектрометре, обнаруживают пр красное согласие с «многоканальными», хотя и обладают несколько мен шей убедительностью, поскольку на участке нарастания удается получи меньшее (примерно вдвое) число точек.

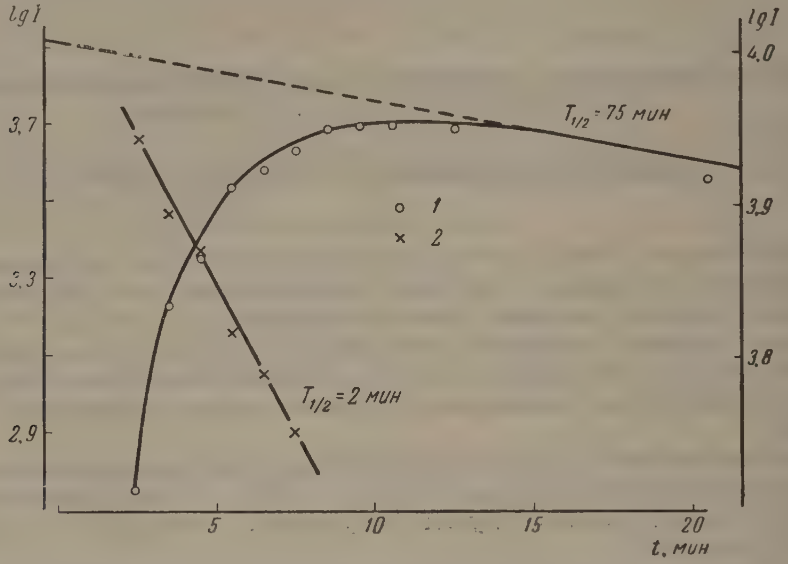


Рис. 1. Начальный участок кривой накопления γ-лучей 510 keV: *1* — экспериментальная кривая (правая шкала); *2* — результат вычитания (левая шкала)

Среднее (более чем из 10 определений) значение периода полураспа Tu^{164} составляет 2 ± 0,5 мин. Заметим, что сравнимость T и интерва измерений Δ не вносит погрешностей в определение T. Действительн интенсивность γ-лучей 510 keV (количество дочернего Tu) с точност до постоянного множителя есть

$$I(t) = A\left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right),$$

где $\lambda_i = \frac{\ln 2}{T_i}$ — постоянная полураспада; T_1 — период полураспада мат ринского изотопа, T_2 — дочернего ($T_1 > T_2$). Тогда интенсивность $I(t_i)$ некоторый момент времени t_i, измеренная в течение интервала времен Δ_i, есть

$$I(t_i) = \int\limits_{t_i}^{t_i+\Delta_i} I(t)\,dt = A\left(e^{-\lambda_1 t_i}\,\frac{1-e^{-\lambda_1\Delta_i}}{\lambda_1} - e^{-\lambda_2 t_i}\,\frac{1-e^{-\gamma_2\Delta_i}}{\lambda_2}\right).$$

Поскольку

$$\lambda_1\Delta_i \ll 1, \text{ то } 1-e^{-\lambda_1\Delta_i} \approx \lambda_1\Delta_i$$

и

$$I(t_i) = A\left(e^{-\lambda_1 t_i} - e^{-\lambda_2 t_i}\,\frac{1-e^{-\lambda_2\Delta_i}}{\lambda_2\Delta_i}\right)\Delta_i.$$

Отсюда видно, что при $\Delta_i = \mathrm{const}$ коэффициент при $e^{-\lambda_2 t}$ имеет п стоянное значение и не сказывается на определении T_2, проводимо путем графического вычитания $Ae^{-\lambda_1 t_i} - I(t_i)$.

тот коэффициент учитывался нами при определении доли интенсив- γ-лучей 510 keV, связанной с Tu, или, иными словами, наличия по- онного излучения у Yb^{164}. При $T_2 = 2$ мин и $\Delta_i = 0{,}5$ мин он равен Оказалось, что интенсивность позитронного излучения Yb^{164}, если ообще имеется, составляет не более 10% от интенсивности позитрон- излучения Tu^{164}. Невысокая точность этой оценки объясняется не- ожностью точно указать момент разделения Yb и Tu в хроматогра- ской колонке.

налогичным описанному выше образом было прослежено накопление ей 90 keV. В этом случае приходилось учитывать еще накопление нтов 80 keV, принадлежащих Yb^{166} и Tu^{166}, поскольку γ-лучи 80 и eV сцинтилляционным спектрометром не разрешаются. Накопление исследовалось рань- 5], оно было проконт- ровано и в наших опы- Результаты, получен- для γ-90, находятся в шем согласии с ре- татами для γ-510.

елались также попыт- роследить изменение нсивности γ-210, одна- достоверных результа- олучено не было из- лабой интенсивности γ-линии.

аким образом, су- вование цепочки $\xrightarrow[5\ \text{мин}]{K}$ Tu $\xrightarrow[2\ \text{мин}]{K,\ \beta+}$ Er можно ать установленным. и учесть, кроме того, как показано, пере- 80 keV действительно ршается в дочернем (между уровнями Er), то предложенное в [3] значение $A = 164$ для цепочки становится весьма вероятным.

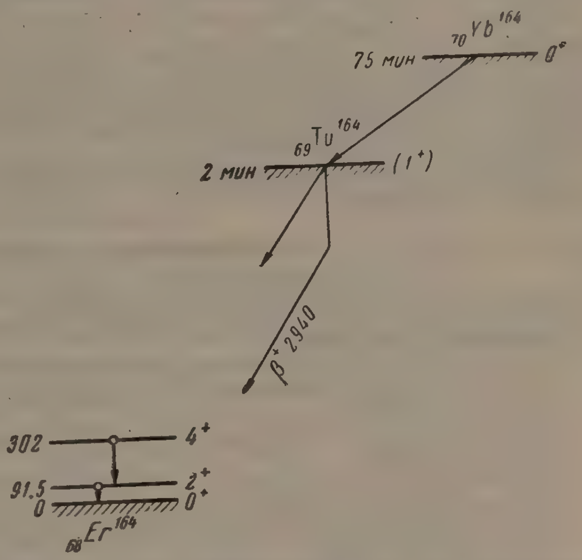


Рис. 2. Предполагаемая схема распада для цепочки с $A = 164$

Дополнительным аргументом, подтверждающим, что переход 91,5 keV исходит между уровнями четно-четного ядра, является следующее оятельство. Из наших измерений можно было определить отношение енсивности γ-90 к числу позитронов. Оно оказалось равным $0{,}08 \pm$,03. В [3] приводится отношение интенсивности L-конверсионной ии перехода 91,5 keV к интенсивности β^+ : $0{,}14 \pm 0{,}03$. Тогда их ошение дает нам коэффициент конверсии на L-оболочке: $\alpha_{L=90} = 1{,}75 \pm$. Это значение удовлетворительно согласуется с теоретическим [7] нением 2,16 для перехода $E2$ и сильно расходится с другими наиболее зкими значениями: 0,054 ($E1$) и 0,45 ($M1$). Тогда, в предположении ьтипольности $E2$, интенсивность перехода 91,5 keV составляет не ее 40% от числа позитронов, испускаемых при распаде $Yb^{164} \to Tu^{164} \to$ Er^{164}.

Помимо γ-линий 91,5 и 211 keV в наших опытах не было замечено интен- ных (>10% от числа β^+) линий, которые могли бы относиться к Yb^{164} Tu^{164}. Это говорит о том, что, видимо, весьма значительная часть рас- ов Yb^{164} и Tu^{164} ведет на основные состояния (рис. 2). Оценивая вели- ы τf для этих переходов, получим, что для каждого из них $\lg \tau f \lesssim 5$, явно указывает на разрешенный характер переходов.

Это, казалось бы, находится в противоречии с возможными значения- спина $_{69}Tu^{164}_{95}$.

Действительно, согласно теоретическим правилам [8], обычно хорош выполняющимся, спин нечетно-нечетного ядра $_{69}\mathrm{Tu}^{164}_{95}$ должен быть р вен $|\Omega_p \pm \Omega_n|$, где Ω_p и Ω_n — спины нечетного (69) протона и (95) ней трона, соответственно. Согласно схеме Нильсона [9], $\Omega_p = 1/2^+$ и $\Omega_n = {}^5/_2{}^-$, так что спин Tu^{164} может составлять 2^- и 3^-. Ни одно из эти значений не согласуется с разрешенным характером перехода.

Однако известно, что для 95 нейтрона осуществляется состояние $^5/_2$ расположенное вблизи состояния $^5/_2{}^-$ (для $_{66}\mathrm{Dy}^{161}_{95}$ см. [10]). Известн далее [10, 11], что для $z = 69$ реализуется состояние $^1/_2{}^+$, но по мер уменьшения числа нейтронов к нему все ближе подходит состояни $^7/_2{}^+$. Так, для $_{69}\mathrm{Tu}^{171}_{102}$ энергетическое расстояние между основным с стоянием $^1/_2{}^+$ и возбужденным $^7/_2{}^+$ составляет 636 keV, для $_{68}\mathrm{Tu}^{169}_{100}$ — 316 keV, для $_{69}\mathrm{Tu}^{169}_{98}$ — 179 keV. Таким образом, не исключена во можность, что в $_{69}\mathrm{Tu}^{164}_{95}$ последний протон находится в состоянии $^7/_2$ Тогда $|\Omega_p \pm \Omega_n|$ может составлять 1^+ или 6^+. Значение 1^+ хорошо согла суется с разрешенностью перехода. Этот вопрос нуждается, конечно, дополнительном исследовании.

Авторы весьма благодарны К. Я. Громову и Е. П. Григорьеву з ценную дискуссию.

Цитированная итература

1. Nerwik W., Seaborg G., Phys. Rev., 97, 1092 (1955).
2. Калямин А. В., Левенберг И. Ю., Яковлев В. А., Атомна энергия, 5, 582 (1959).
3. Абдуразаков А. А., Громов К. Я., Джелепов Б. С., Но сеев Ю. В., Умаров Г. Я., Чумин В. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ 24, № 3, 278 (1960).
4. Riddel J., A table of Levy's empirical atomic masses.— Chalk River, Ontar (CPR-654), 1957.
5. Cameron A. G. W., A revised semi-empirical atomic mass formula.— Cha River, Ontario (CPR-690), 1957.
6. Барановский В. И., Покровский В. Н., Изв. АН СССР. Се физ., 23, 819 (1959).
7. Слив Л. А., Банд И. М., Таблица коэффициентов внутренней конверси γ-излучения. Часть 2. *L*-оболочка.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1958.
8. Пекер Л. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1029 (1957).
9. Nilsson S. G., Kgl. danske vid. selskab Mat.-fys. medd., 29, N 16 (1955
10. Mottelson B. R., Nilsson S. G., Mat.-fys. Skr. danske. vid. selska 1, N 8 (1959).
11. Harmatz B., Handley T. H., Mihelich J. W., Phys. Rev., 11 1082 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Т. В. МАЛЫШЕВА, Б. А. ХОТИН, А. К. ЛАВРУХИНА,
Л. Н. КРЮКОВА и В. В. МУРАВЬЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ НЕЙТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ИЗОТОПОВ ПЛАТИНЫ

Данная работа была предпринята с целью изучения нейтронодефицитных изотопов платины, образующихся при расщеплении золота протонами с энергией 660 MeV. Исследование изотопов платины проводилось путем изучения спектра конверсионных электронов, а также по генетическим связям. С этой целью из облученного на синхроциклотроне ОИЯИ металлического золота в количестве 1—2 г выделялись фракции платины и иридия высокой удельной активности.

В связи с отсутствием метода выделения платины и иридия без носителя нами был проведен ряд опытов в этом направлении.

Предлагаемая методика выделения изотопов платины и иридия без носителей основана на анионообменном разделении их хлоридных комплексов. Хлоридный комплекс четырехвалентной платины $(PtCl_6)^{2-}$ хорошо сорбируется сильно основным анионитом Дауэкс-I, в то время как комплекс четырехвалентного иридия $(IrCl_6)^{2-}$ восстанавливается в результате упаривания с соляной кислотой и восстанавливающего действия смолы до комплекса трехвалентного иридия $(IrCl_6)^{3-}$, который в 8*N* HCl неустойчив и в данных условиях вымывается [1—4]. Колонка промывалась 8*N* HCl под давлением, обеспечивающим скорость вымывания 0,7 ÷ 0,8 мл мин$^{-1}$.

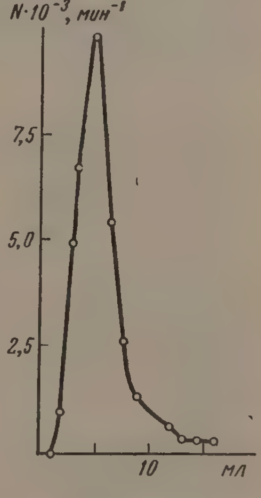


Рис. 1. Вымывание Ir(III) 8 *N* HCl

Кривая вымывания Ir (III) дана на рис. 1. Горизонтальная часть кривой означает, что в соответствующий момент начал вымываться только что образовавшийся из платины дочерний иридий. Платину получали путем сжигания верхних слоев смолы.

Для очистки от щелочных и щелочноземельных элементов платина и иридий пропускались через катионит КУ-2 из 0,1—0,4 *N* раствора HCl [5].

Чистота иридия и платины зависит главным образом от присутствия золота, осмия, рения, вольфрама и тантала, которые образуются из золота с максимальным выходом. Золото удалялось путем экстракции диэтиловым эфиром; осмий — в процессе растворения мишени в царской водке при кипячении в виде OsO_4. Вольфрам и рений сорбировались на анионите, но при последующей промывке колонки, вероятно, вымывались. Таким образом, пропускание иридия и платины через анионит не только разделяло эти элементы, но и очищало их от основных примесей.

Все применявшиеся растворы очищались от посторонних примесей путем двойной перегонки.

Результаты исследования спектра конверсионных электронов фракции иридия приведены в работе [6].

Результаты изучения спектра конверсионных электронов платиновой фракции

E_e, keV	Период полураспада		Идентификация	E_γ, keV		Изотоп
	измеренный	табличный [7]		измеренная	табличная [7]	
84,6±0,3	~3 дня	3,3—4,4 дня	L-98,5	98,5±0,3	97—99	Pt^{195} *
115,6±0,3	4,3±1 день		(L_I+L_{II})-129,5	129,7±0,3	129,9	
118,1±0,3	4±1 »		L_{III}-129,7			
126,6±0,7	4 дня		M-129,9			
129,1±0,2	~5 дней		N-129,8			
121,7±0,3	4,5±1 день	3,4—4,5 дня	L_I-135,6	135,4±0,3	135,5	Pt^{193} *
123,5±0,4	3,5±1 »		L_{III}-135,1			
132,3±0,2	~5 дней		M-135,6			
134,7±0,3	~5 »		N-135,4			
68,8±0,5	3±1 день	2,9—3,2 дня	(L_I+L_{II})-81,8	82,3±0,5	82,5	Pt^{191}
70,9±0,5	3±1 »		L_{III}-82,1			
79,1±0,5	~5 дней		M-82,5			
255,4±0,4	3,2±0,5 дня		$(L+L_{II})$-268,4	268,2±0,5	267—268	
191,8±0,5	3,5±0,5 »		K-267,9			
274,9±0,5	3,2±0,5 »		K-351	351±0,5	351—352	
283,6±0,5	2,6±0,5 »		K-359,6	359±0,5	360—361	
64.5±0,4	14±3 часа	11 час	K-140,6	140,3±0,4	140	Pt^{189}
126,9±0,4	Неск. часов		L-139,9			
80,8±0,3	~10 »	—	(L_I+L_{II})-93,9	94,0±0,2	—	Pt^{189}
82,7±0,3	~10 »	—	L_{III}-93,9			
90,9±0,2	10,5±0,5 час	—	M-94,1			
93,3±0,3	10±1 час	—	N-94,0			
97,7±0,3	10±1 час	—	?		—	Pt^{189}
229,7±0,2	10÷14 »	—	?		—	Pt^{189}
56,8±0,1	~10 дней	10 дней	(L_I+L_{II})-69,5	69,5±0,1	69,5	Ir^{189}
58,5±0,1	~10 »		L_{III}-69,4			
95,6±0,3	~10 »	—	K-171,6	171,5±0,4	—	Pt^{188}
157,9±0,4	~10 »		L-171,3			
107,6±0,4	~10 »	—	K-183,7	184,0±0,5	—	Pt^{188} или Ir^{189}
171,4±0,4	~10 »		(L_I+L_{II})-184,5			
110,9±0,4	~10 »	10 дней [8]	K-187,0	187,0±0,3	188,5 [8]	Pt^{188}
173,8±0,3	~10 «		(L_I+L_{II})-187,0			
118,5±0,3	~10 »	10 дней [8]	K-194,6	194,5±0,3	195,4 [8]	Pt^{188}
181,5±0,3	~10 »		(L_I+L_{II})-194,5			
184,1±0,3	~10 »		L_{III}-195,3			
171,0±0,4	2,5±0,5 часа	—	(L_I+L_{II})-184,1	184,0±0,4	—	Pt^{187}, Pt^{186} или Pt^{184}
172,8±0,4	2,5±0,5 »	—	L_{III}-184,0			
166,4±0,4	3±1 час	—	(L_I+L_{II})-179,5	179,5±0,4	—	
168,3±0,4	~3 »	—	L_{III}-179,5			
37,4±0,2	<10 час	—	(L_I+L_{II})-50,5	50,5±0,2	—	
39,2±0,2	<10 »	—	L_{III}-50,4			
80,8±0,3	~10 дней	10 дней (Период Pt^{188})	K-154,7	155,0±0,3	155	Ir^{188}
142,2±0,3	11±1 день		(L_I+L_{II})-154,9			
144,0±0,4	10±0,5 дня		L_{III}-154,9			
151,8±0,3	11±2 »		M-154,8			
154,4±0,4	11±2 »		N-155,0			
240,5±0,4	11,5±1 час	13 час	K-314,4	314,4±0,4	314,4	Ir^{187}
222,5±0,4	14,5±1 »	14—16час	K-296,4	296,4±0,4	297	Ir^{186}

Спектр конверсионных электронов платины измерялся нами на спиральном магнитном β-спектрометре с аппаратурным разрешением 0,5%. Экспериментальный спектр приведен на рис. 2. Результаты измерений конверсионных линий помещены в таблице.

В спектре конверсионных электронов платины обнаружена группа линий, интенсивность которых спадает с периодом полураспада 10 ÷ 11 дней. Пять линий характеризуют γ-переход с энергией 155 ± 0,3 keV, принадлежащий Ir^{188} (здесь и в дальнейшем имеются в виду распадающиеся ядра), который накапливается из Pt^{188}, распадающейся с периодом 10 дней. Было обнаружено два известных γ-перехода Pt^{188} с энергией 187,0 ± ± 0,3 keV и 194,5 ± 0,3 keV [8], а также новый γ-переход с $E\gamma = 171{,}5 \pm \pm 0{,}4$ keV. Кроме того, обнаружен γ-переход с энергией 184,0 ± 0,5 keV, который можно отнести как к Pt^{188}, так и к Ir^{189}.

Группа линий, интенсивность которых спадает с периодом от 3 до 4 дней, характеризует хорошо известные γ-переходы Pt^{195*}, Pt^{193*} и Pt^{191}.

Конверсионные линии, которым соответствует период полураспада 10—11 час, приписаны нами изотопу Pt^{189}. Кроме известного ранее γ-перехода с энергией 140 keV [9], обнаружено шесть новых конверсионных линий. Четыре из них идентифицированы как $L_{\text{I}} + L_{\text{II}}$-, L_{III}-, M- и N-линии перехода $94{,}0 \pm 0{,}2$ keV.

Наличие в спектре платины γ-переходов с энергией 314,4 и 296,4 keV, принадлежащих Ir^{187} и Ir^{186} [10], свидетельствует об образовании при расщеплении золота ранее известного изотопа платины Pt^{186}, а также нового изотопа Pt^{187}. Конверсионные линии, соответствующие γ-переходам Ir^{185}, в спектре платины не найдены. Можно предположить, что период Pt^{185} или очень большой, или, что более вероятно, короткий, ⩽ 20 мин.

Обнаружены четыре линии конверсионных электронов, которым соответствует период полураспада $2{,}5 \pm 0{,}5$ часа. Они идентифицированы

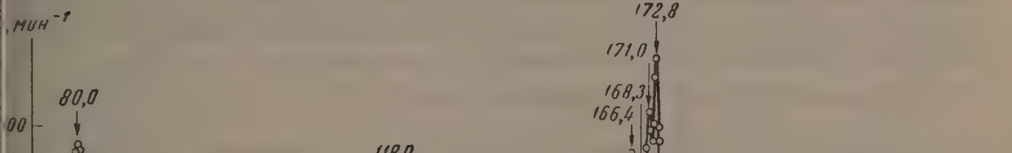


Рис. 2. Экспериментальный спектр фракции платины на первые (I), вторые (II) и т. д. сутки после облучения. Цифры — энергии конверсионных электронов в keV

как $L_{\mathrm{I}} + L_{\mathrm{II}}$- и L_{III}-линии перехода $184 \pm 0{,}4$ keV и $L_{\mathrm{I}} + L_{\mathrm{II}}$- и L_{III} линии перехода $179{,}5 \pm 0{,}4$ keV.

В соответствии с периодом полураспада их можно приписать Pt^{184} Pt^{186} или Pt^{187} [6].

Определение периодов полураспада изотопов платины проводилос путем выделения из платиновой фракции дочернего иридия через равны промежутки времени от 1 до 4 час (рис. 3). Определение суммарног

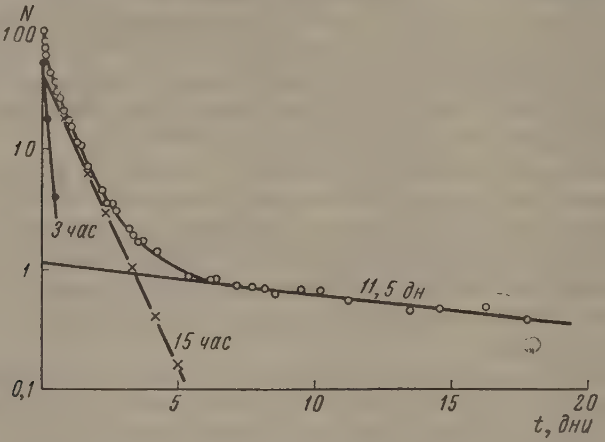


Рис. 3. Кривая распада активности дочернего иридия

периода полураспада Pt^{186} и Pt^{187} по активности Ir^{186} ($T = 15$ час) и Ir^{187} ($T = 13$ час) дало значение $2{,}2 \pm 0{,}5$ час, что хорошо согласуется с данными работы [6].

Период полураспада платины, определенный по активности дочернего иридия, распадающегося с периодом полураспада 3 часа, составил $2{,}6 \pm 0{,}6$ часа. В соответствии с работой [6] этот период полураспада принадлежит новому изотопу платины Pt^{184}.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского гос. университета им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Kraus K. A., Nelson F., Smith G. W., J. Phys. Chem., 58, 11 (1954).
2. Berman S. S., Mc Bryde W. A. E., Canad. J. Chem., 36, 845 (1958).
3. Berman S. S., Mc Brayde W. A. E., Canad. J. Chem., 36, 835 (1958).
4. Busch D. D., Prospero G. M., Nauman R. A., Anal. Chem., 31, 884 (1959).
5. Пшеницын Н. К., Гладышевская К. А., Ряхова Л. М., Ж. неорг. химии, 2, 1057 (1957).
6. Баранов В. И., Громов К. Я., Джелепов Б. С., Зыонг Чонг Бай, Малышева Т. В., Морозова В. А., Хотин Б. А., Чумин В. Г., см. настоящий номер журнала, стр. 1079.
7. Strömінger D., Hollander J. M., Seaborg G. T. Rev. Mod. Phys., 30, 585 (1958).
8. Nuclear Data Sheets, 3, 119 (1959).
9. Smith W. G., Hollander J. M., Phys. Rev., 98, 1958 (1955).
10. Diamond R. M., Hollander J. M., Nucl. Phys., 8, 143 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. К. ЛАВРУХИНА, Г. М. КОЛЕСОВ и ТАН СЯО-ЕН

НЕЙТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ ИЗОТОПЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ (ПРОДУКТЫ РАСЩЕПЛЕНИЯ ЕВРОПИЯ ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 660 MeV)

Теоретической основой для детального исследования нейтронодефицитных изотопов редкоземельных элементов цериевой группы, представяющих несомненный интерес для ядерной спектроскопии, являются данные о сечениях их образования в различных ядерных реакциях. До оследнего времени такие изотопы получались только в реакциях с частицами сравнительно низких энергий. В области ядерных превращений ри больших энергиях бомбардирующих частиц получены сведения лишь выходах отдельных изотопов редкоземельных элементов цериевой групы, например, Ce^{134} и Ce^{135} — при расщеплении тантала протонами с энерией 340 MeV [1] и Ce^{134}, Nd^{140}, Gd^{147} — при расщеплении висмута протоами с энергией 660 MeV [2]. Наиболее подробно изучены сечения обраования изотопов редкоземельных элементов при расщеплении гафния ротонами с энергией 660 MeV [3]. Установлено, что выходы изотопов лементов цериевой группы значительно меньше выходов изотопов тяжеых редкоземельных элементов.

В связи с этим представляет интерес изучение продуктов расщепления вропия и самария. Исследование процесса расщепления в этой области дер до сих пор не проводилось. Известны только сечения (p, pn)- и , $2p$)-реакций при облучении Ce^{142} протонами с энергией от 0,4 до ,0 BeV [4].

Разделение радиоизотопов редкоземельных элементов, образующихся ри расщеплении европия и самария, сопряжено с рядом методических рудностей, связанных с необходимостью отделения основной массы вещества мишени. Эти трудности были нами, в основном, решены путем спользования для цели отделения указанных элементов их способости к электролитическому выделению на ртутном катоде. Найдено, что ри электролизе из ацетатно-цитратных растворов 97 ÷ 98% самария ереходит в амальгаму [5], в растворе же остается 98 ÷ 99% образующихся элементов [6]. Был также изучен состав радиоактивных изотопов едкоземельных элементов цериевой группы, образующихся при облучеии самария протонами различных энергий и европия и неодима протоами с энергией 660 MeV [7].

В настоящей работе мы сообщаем результаты исследования сечений бразования изотопов редкоземельных элементов при расщеплении евроия протонами с энергией 660 MeV.

Методика исследования

Мишень из 2 ÷ 5 мг окиси европия (с содержанием 99,8% Eu_2O_3) блучалась в течение 50 мин во внутреннем пучке протонов с энергией 60 MeV на синхроциклотроне ОИЯИ. После химического выделения и чистки образующихся редкоземельных элементов производилось их разеление хроматографическим методом на колонке размером 25×0,2 см, заполненной катионитом KPS-200 в NH^+_4-форме с зернением 400 ме Вымывание осуществлялось лактатом аммония, концентрация которо в процессе разделения изменялась от 0,4 до 0,8 *н*. Капли собирали на движущуюся ленту из кальки, высушивались под лампой и измерял на счетчике МСТ-17. Идентификация фракций производилась по полож нию пиков в хроматограмме (рис. 1 а радиоизотопов редкоземельн элементов — по периодам полура пада и энергиям излучения (табл. 1

Выходы β^+- и β^--изотопов рассч тывались по описанному ранее м тоду [8], электронозахватных — *L*-излучению, сопровождающему захват [9]. Погрешности в определ нии выходов составляли ~50 и ~100 для этих групп соответственно. В ход Pr^{134} рассчитывался по активнос дочернего Ce^{134}, выход Sm^{142} — в предположении, что позитронный расп составляет 10%. При определении выходов Nd^{141}, La^{132}, Pr^{139} и Ce^{1}

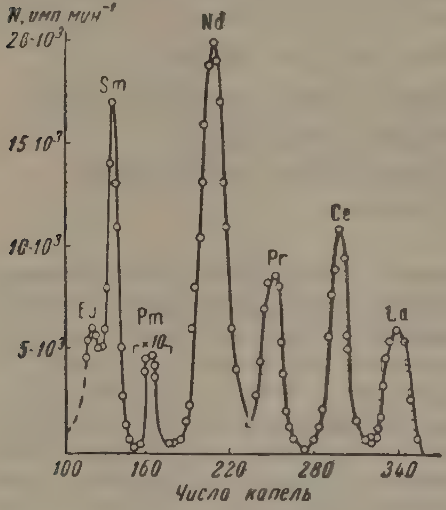


Рис. 1. Хроматографическое разделен редкоземельных элементов лактатом амм ния при pH = 5,8 и температуре 86 ÷ 9 (скорость вымывания 2 капли в минуту

Таблица 1

Характеристика радиоактивных изотопов редкоземельных элементов, образующих при расщеплении европия *

Изотоп	$T_{1/2}$	Сечение образования, мбарн		Изотоп	$T_{1/2}$	Сечение образов ния, мбарн	
		Из Eu	Из Hf [3]			Из Eu	Из H [3]
$_{57}La^{131}$	60 мин	—		Nd^{141}	3 час	11	0,4
La^{132}	4,6 часа	4		$_{61}Pm^{141}$	30 мин	73	19 *
La^{135}	19,7 »	2		Pm^{145}	18 дней	1,5	
$_{58}Ce^{132}$	4,5 »	1		Pm^{148}	5,3 дня	0,15	
Ce^{134}	72 »	13	5	Pm^{149}	50 час	0,2	
Ce^{135}	22 »	10 **	2,5 **	Pm^{150}	3 »	0,08	
Ce^{133}	8 »	5,5 **		$_{62}Sm^{142}$	72 мин	75	6 *
Ce^{137}		10 **	0,3	Sm^{145}	340 дней	6,3 **	10 *
Ce^{139}	140 дней	—	0,03	Sm^{153}	2 дня	—	
$_{59}Pr^{134}$	70 мин	0,7		$_{63}Eu^{144}$	15 мин	53	2 *
Pr^{136}		14 **		Eu^{145}	5 дней	28	8
Pr^{137}		23 **		Eu^{147}	39 »	15 **	30 *
Pr^{138}		15 **		Eu^{148}		11 **	
Pr^{139}	4,5 час	5	0,6	Eu^{150}	15 час	5	
Pr^{142}	16 час	0,4	0,02	Eu^{152}	10 »	3	
Pr^{143}	13 дней	0,1	0,007	$_{64}Gd^{147}$	36 »	—	12
$_{60}Nd^{139}$	5,6 час	72	17	Gd^{149}	9,3 дня	—	2
Nd^{140}	3,3 дня	28	4				

---

* Приведенные в таблице данные являются средними из трех опытов.

** Интерполированные данные.

ен вклад соседних изобар. В связи с тем, что для самых легких изо- ов Ce^{132}, Pr^{134}, Pr^{136}, Nd^{139}, Nd^{140}, Sm^{142}, Eu^{144} и Eu^{145} не известны со- ние изобары, учесть их вклад не представлялось возможным. При ределении выходов Ce^{132}, Ce^{134}, Nd^{139}, Nd^{140}, Sm^{142} и Sm^{145} учтен вклад ерних изотопов.

Мониторирование пучка протонов осуществлялось по активности ^{24} из Al-фольги. Сечение реакции Al^{27} $(p, 3pn)$ Na^{24} принималось равным мбарн.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлена карта идентифицированных изотопов с неза- симым выходом в координатах N, Z. Изотопы с примерно одинаковыми чениями образования соединены одной линией. Пунктиром проведена иния максимальной ядерной стабильности. Видно, что изотопы, образующиеся с максимальным выходом, лежат в области нейтронодефицитных изотопов.

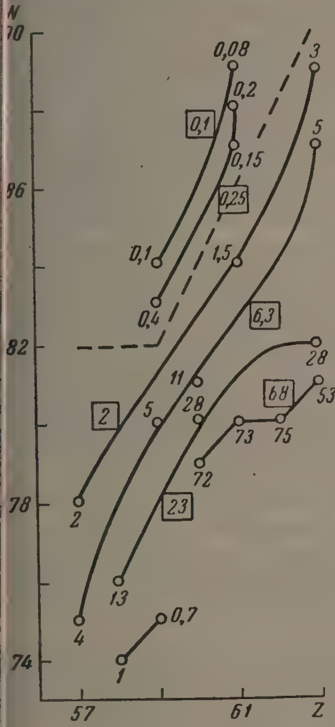


Рис. 2

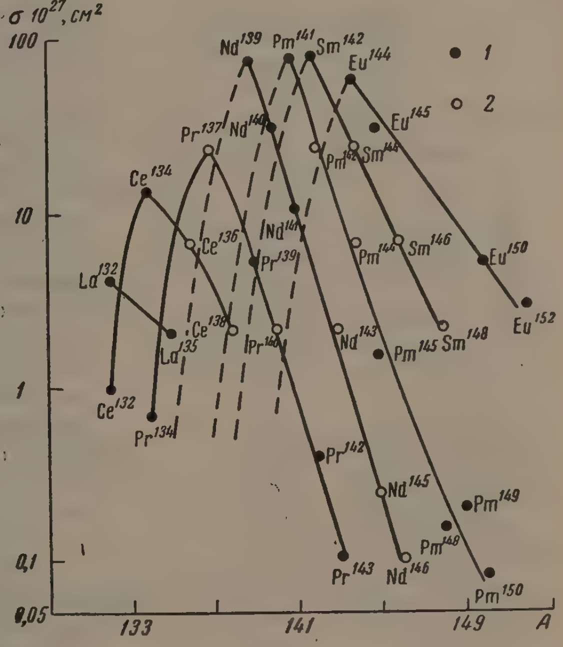


Рис. 3

ис. 2. Выходы радиоизотопов редкоземельных элементов, образующихся при расщеп- ении европия. Пунктир — линия ядерной стабильности; цифры около точек — сече- ие образования изотопа в мбарн; цифры у кривых — среднее сечение для данной кривой

ис. 3. Кривые распределения выходов по массовым числам: *1* — экспериментальные данные; *2* — интерполированные данные

На рис. 3 даны кривые распределения выходов изотопов каждого лемента по их массовым числам. Куполообразный характер распределе- ия наблюдается только у церия и празеодима. Для других элементов олучена лишь правая ветвь этих куполов, что обусловлено отсутствием ведений об изотопах с большим недостатком нейтронов в этой области дер. С максимальным выходом образуются Ce^{134}, Pr^{137}, Nd^{139}, Pm^{141},

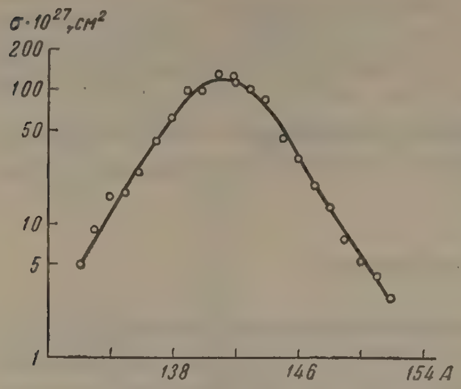


Рис. 4. Кривая зависимости кумулятивного выхода изобар от массовых чисел

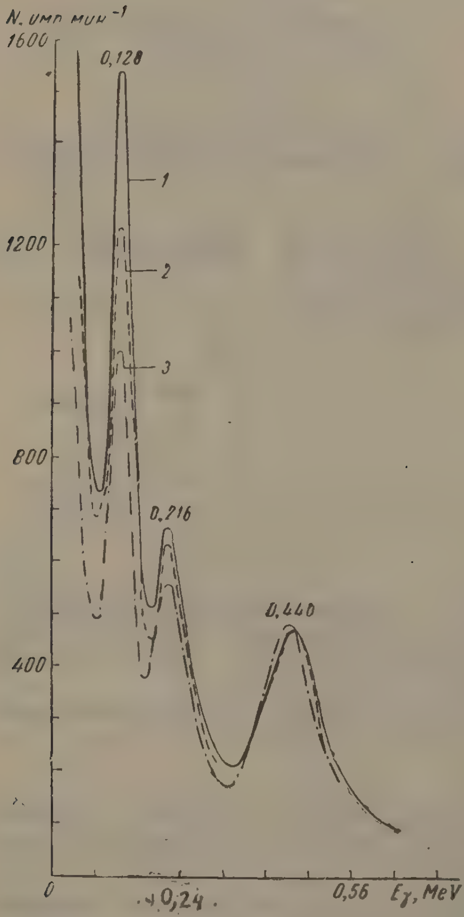


Рис. 5. γ-Спектр фракции дочернего церия, выделенной из празеодима: *1* — первые измерения; *2* — измерения через 1 час 25 мин; *3* — измерения через 3 часа 35 мин

Sm^{142} и Eu^{144}. В большинстве случа
это самые легкие из известных и
топов соответствующих элемент
Наблюдаемый характер распреде
ния дает возможность предсказа
выход еще не известных более легк
изотопов. Для этого мы можем
рис. 3 провести левые ветви купол
в предположении, что их максиму
уже достигнуты и более легкие и
топы образуются с меньшим вых
дом. Соответствующие ветви д
неодима, прометия, самария и евр
пия проведены пунктиром. Они
казывают, что изотопы самария, п
метия и неодима с массовыми числ
ми, соответственно, меньше 14
141, 139 на одну или две едини
должны образовываться со срав
тельно высокими выходами (от
до 10 мбарн). Для празеодима и
рия с $A < 134$ и 132, соответствен
выходы новых нейтронодефицитн
изотопов будут меньше 1 мбарн.

Наблюдаемые при расщеплен
европия протонами с энергией 6
MeV сечения образования изотоп
элементов цериевой группы знач
тельно выше сечений их образован
при расщеплении гафния. Из данн
табл. 1 видно, что выход Ce^{134}
европия в три раза больше, чем
гафния, Ce^{137} — в 30 раз, Pr^{139} —
восемь раз, Nd^{139} — в четыре раз
Nd^{140} — в семь раз, Pm^{141} — в чет
ре раза, Sm^{142} — в 12 раз, Eu^{144}
в 25 раз.

Приведенные величины указыв
ют, что облучение европия (самари
протонами с энергией 660 MeV я
ляется более эффективным способо
получения нейтронодефицитных из
топов редкоземельных элементов ц
риевой группы.

Кривая зависимости кумуляти
ных выходов изобаров от их масс
вых чисел представлена на рис.
Максимальный выход приходится
область массовых чисел от 137
145. Значения кумулятивных вых
дов для каждого *A* в этой облас
составляют 60—120 мбарн. Найде
ные значения кумулятивных выход
могут быть использованы для оценк
возможности получения препарат
сравнительно долгоживущих изот
пов, пригодных для спектроскоп
ческих исследований.

Суммарное сечение образования изотопов редкоземельных элементов при расщеплении европия равно 0,9 барн, что составляет ~50% от геометрического сечения ядра.

Найденные значения позволяют получить сведения о вкладе изотопов различного вида. На долю изотопов с недостатком нейтронов приходится 92% от суммы выходов всех образующихся изотопов редкоземельных элементов. Вклад стабильных изотопов и изотопов с избытком нейтронов значительно меньше и составляет всего лишь ~6 и 2%, соответственно.

Заслуживает внимания также изотопный состав редкоземельных элементов, образующихся при полном распаде всех радиоактивных изотопов. Подобные сведения даны в табл. 2, которая для сравнения содержит данные об изотопном составе редкоземельных элементов в земной коре.

Таблица 2

Содержание изотопов редкоземельных элементов в земной коре и продуктах расщепления европия протонами с энергией 660 MeV

Элемент	Массовое число	Содержание изотопов в смеси, %	
		Земная кора	Продукты расщепления
1	2	3	4
Лантан	138	0,089	—
	139	99,911	100
Церий	136	0,193	13,1
	138	0,25	34,7
	140	88,48	52,2
	142	11,07	—
Празеодим	141	100	100
Неодим	142	27,13	41,5
	143	12,2	31,9
	144	23,87	1,9
	145	8,3	14,4
	146	17,18	10,3
	148	5,72	—
	150	5,6	—
Самарий	144	3,16	62,8
	147	15,07	15,8
	148	11,27	10,9
	149	13,84	6,2
	150	7,47	4,3
	152	26,63	—
	154	22,53	—
Европий	151	47,77	100
	153	52,23	—

Приведенные данные показывают, что изотопный состав редкоземельных элементов в земной коре и продуктах расщепления европия протонами с энергией 660 MeV различен. В последнем случае преобладают более легкие изотопы. С точки зрения выявления роли ядерных реакций при высоких энергиях в образовании химических элементов представляет интерес величина соотношения изотопов церия Ce^{136} и Ce^{138}. Из данных табл. 2 видно, что в земной коре оно равно 0,8, а в продуктах расщепления европия протонами с энергией 660 MeV — 0,4. При дальнейшем увеличении энергии протонов следует ожидать повышение последней величины. Этот факт заслуживает внимания и дальнейшие исследования в этом направлении могут дать ответ на вопрос о том, при какой энергии протонов соотношение Ce^{136}/Ce^{138} будет такое же, как в земной коре. Этим путем также можно будет, по-видимому, оценить влияние ядерных реакций, вызываемых космическими лучами, на изотопный состав вещества Земли.

О новом изотопе Pr^{134}

Ранее [7] было высказано предположение об образовании в процессе расщепления самария протонами с энергией 660 MeV нового изотопа Pr^{134}. Для подтверждения этого факта был проведен ряд опытов*, в которых церий сразу же после облучения мишени был выделен в радиохимически чистом состоянии экстракцией $H_2[Ce(NO_3)_6]$ диэтиловым эфиром из 8 *н* азотной кислоты [10]. Из оставшегося раствора производилось пя кратное выделение дочернего церия через каждый час. Все эти фракц содержали активность с $T = 72$ час, соответствующую Ce^{134}. Этот изот образуется из Pr^{134}, период полураспада которого по активности С из дочерних фракций оценен равным ~1 час. γ-Спектр дочернего цер после первого выделения из фракции празеодима снят на 100-канальн сцинтилляционном γ-спектрометре Ю. А. Сурковым и В. Г. Карпушин (рис. 5). Обнаружены линии с энергией γ-лучей 0,128 ($T \approx 4 \div 5$ ча 0,216 ($T \approx 17$ час) и 0,440 MeV.

---

* Опыты проводились совместно с В. В. Малышевым.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Nervik W., Seaborg G., Phys. Rev., 97, 1092 (1955).
2. Калямин А. В., Мурин А. Н., Преображенский Б. Титов Н. Е., Атомная энергия, 4, 196 (1958).
3. Лаврухина А. К., Поздняков А. А., Атомная энергия, 7, (1959).
4. Caretto A. A., Fridlender G., Phys. Rev., 110, 1169(1958).
5. Лаврухина А. К., Колесов Г. М., Тр. Совещания по нейтронодефицитным изотопам редких земель, стр. 80.— Изд. ОИЯИ, Дубна, 1959.
6. Лаврухина А. К., Колесов Г. М., Тан Сяо-ен, Радиохи (в печати).
7. Лаврухина А. К., Колесов Г. М., Тр. Совещания по нейтронодефицитным изотопам редких земель, стр 64.— Изд. ОИЯИ, Дубна, 1959.
8. Виноградов А. П., Алимарин И. П., Баранов В. И., Л рухина А. К. и др., Сессия АН СССР по мирному использованию атом энергии (заседание ОХН), стр. 97.— Изд. АН СССР, 1955.
9. Малышева Т. В., Алимарин И. П., Ж. эксперим. и теор. физ., 1103 (1958).
10. Лаврухина А. К., Чжу Пей-цзи, Радиохимия, 1, 530 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

О. А. СУРКОВ, Г. М. ЧЕРНОВ, А. К. ЛАВРУХИНА и З. В. ХРОМЧЕНКО

СЛЕДОВАНИЕ НЕЙТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ИЗОТОПОВ ОСМИЯ

Исследование нейтронодефицитных изотопов осмия представляет ненный интерес. Определяется он главным образом недостатком экспеентальных данных по схемам распада и структуре атомных ядер в обла- Ir, Os, Re и соседних с ними элементов. Особенно мало данных по тронодефицитным изотопам этих элементов, образующимся в ядерных кциях, происходящих при больших энергиях ускоренных частиц. вязи с этим могут представлять интерес приводимые ниже результаты ледований нейтронодефицитных изотопов осмия, проведенных нами на хроциклотроне ОИЯИ.

Техника эксперимента

Для получения нейтронодефицитных изотопов осмия производилось учение $\sim 0{,}2$ г золота протонами с энергией 660 MeV в течение $1 \div 2$ час. облученного золота радиохимически выделялись Ir и Os, а из послед- через определенные промежутки времени выделялись дочерние элемен- т. е., соответственно, $\mathrm{Os}_{\text{доч}}$ и $\mathrm{Re}_{\text{доч}}$. Для проверки чистоты выделенных ментов производился радиохимический контроль возможных приме-. Исследовалась главным образом фракция Os, выделенная из облуного золота. Остальные фракции исследовались в той мере, в какой было необходимо для пояснения результатов, полученных по изотопам ия.

Для анализа β- и γ-излучений исследуемых продуктов ядерных реак- использовались 100-канальный сцинтилляционный γ-спектрометр - и γ-счетная аппаратура. γ- Спектрометр состоит из датчика (крилл NaJ(Tl) 40×50 мм и фотоумножитель ФЭУ-С), линейного усиля, дискриминатора и 100-канального анализатора амплитуд импуль- АИ-100. Относительная полуширина γ-линии Cs^{137}, полученной на ктрометре, не превышает 9%. Измерение периодов полураспада оизводилось по скорости убывания высоты отдельных пиков в γ-спектре уммарной активности выделенных фракций. В последнем случае измеие производилось либо на сцинтилляционном счетчике с геометрией оло 4 π, либо на торцовых β-счетчиках, использующих телесный угол более 10%.

Исследование изотопов Os

На рис. 1 приведен γ-спектр изотопов Os, образовавшихся при облуии золота. На основании анализа результатов, полученных из энерического распределения и кривых распада для отдельных γ-линий и ммарной β- и γ-активности, надежно идентифицированы изотопы: Os^{182} ~ 20 час, $E_\gamma = 510$ keV), Os^{183} ($T \sim 13$ час, $E_\gamma = 168$, 382 и 1110 keV), ^{83*} ($T \sim 10$ час, $E_\gamma = 171$ и 846 keV) и Os^{185} ($T \sim 90$ дней, $E_\gamma =$ 646 keV).

Все перечисленные изотопы имеют периоды полураспада не менее час. Однако в γ-спектре обнаружена интенсивная линия $E_\gamma = 230$ keV,

спадающая с периодом ∼2,7 часа. Присутствие таких γ-лучей у нейтр
нодефицитных изотопов осмия в ранее опубликованных работах не н
блюдалось. Контрольные опыты по проверке чистоты выделенного осм
показали отсутствие в нем каких-либо радиоактивных загрязнений, ч
дало основание предположить существование нового изотопа осмия с п
риодом полураспада около 3 ча
Подтверждением этих предпол
жений явилось исследование $Os_д$
и $Re_{доч}$.

На γ-спектре не отмечена акти
ность с периодом полураспа
∼23 мин ($E_\gamma = 170$ keV), о кот
рой упоминалось в работе [1
Это объясняется главным образ
тем, что спектр изучался прибл
зительно через час после конца о
лучения на ускорителе, когда о
тался малый процент соответств
ющей активности, незаметный
фоне γ-линий приблизительно т
же энергии изотопов Os^{182} и Os^{183} и новой интенсивной линии 230 keV. Одна
в измерениях кривой распада суммарной активности осмия, которые в

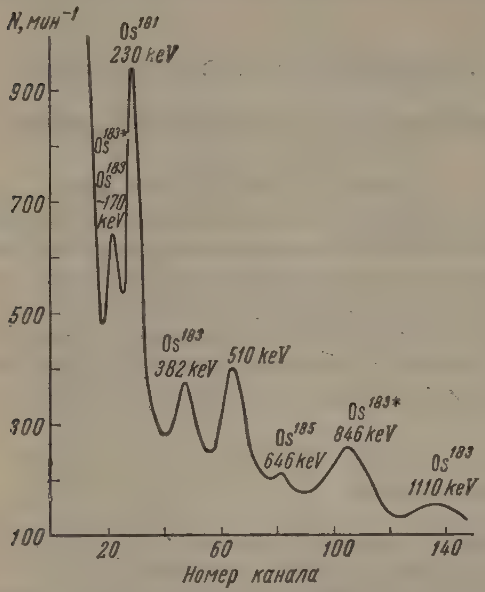


Рис. 1. γ-Спектр изотопов Os, обра
вавшихся при облучении Au протона
с энергией 660 MeV. Пик 510 k
относится к Os^{182}

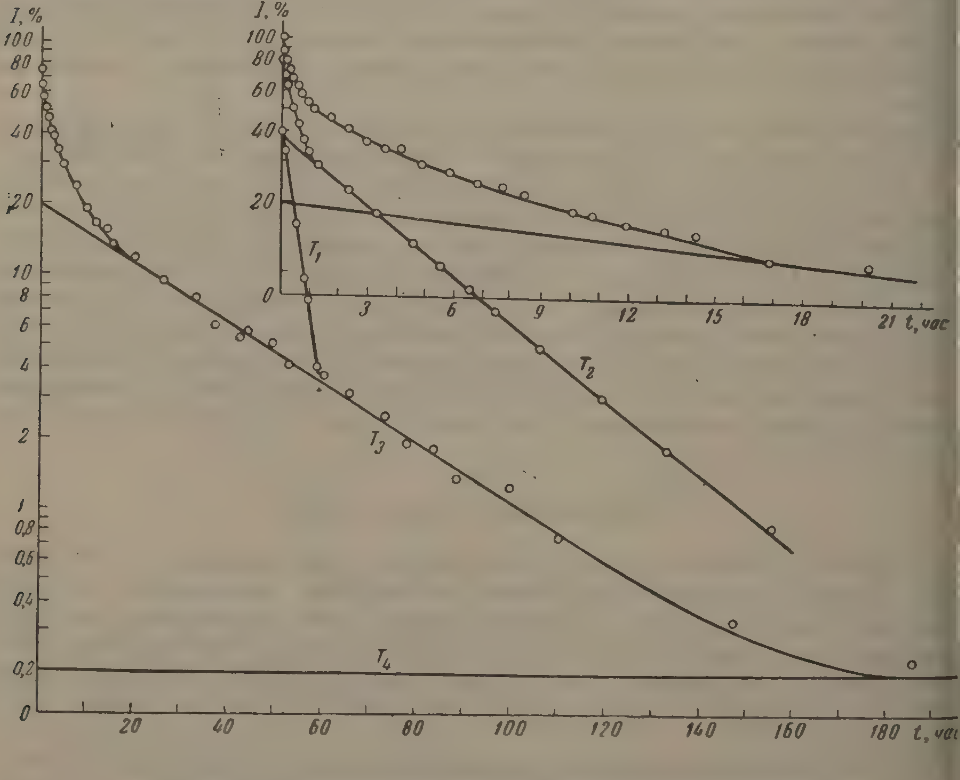


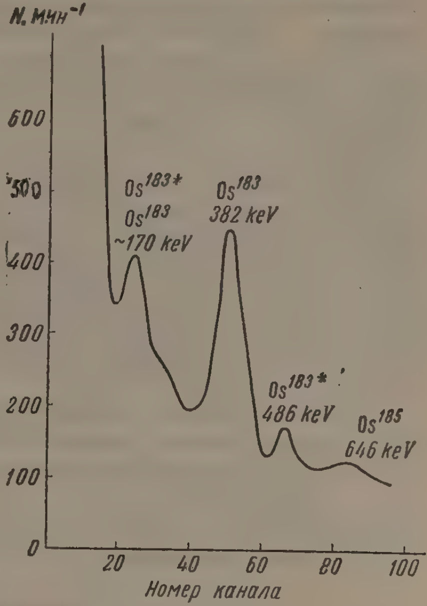
Рис. 2. Кривая спада суммарной активности изотопов

ались несколько раньше, удавалось наблюдать присутствие активно-с периодом полураспада ~23 мин.

На рис. 2 приведена кривая спада суммарной активности Os, измерен-на торцовом счетчике. Из разло-ия кривой получены следующие пе-ды полураспада: $T_1 \sim 23$ мин, ~ 3 часа, $T_3 \sim 20$ час (Os^{182}, Os^{183}). $_4 \sim 90$ дней (Os^{185}), что подтвержда-правильность произведенной нами тификации.

Исследование изотопов $Os_{доч}$

На рис. 3 представлен γ-спектр $_{оч}$, накопившегося за 3 часа во фрак-Ir, выделенной из облученного ота. Как видим, в приведенном



. 3. γ-Спектр изотопов $Os_{доч}$, образовав-ся в результате распада Ir, полученного облучении Au протонами с энергией 660 MeV

ктре, хотя и в другом соотношении, присутствуют некоторые линий, имеющихся на рис. 1. Но интересным является именно разли-этих спектров, на которое и следует обратить внимание. На рис. 3 утствует обнаруженная нами новая линия 230 keV. Отсутст-ее в $Os_{доч}$ свидетельствует о том, что если и существует для топа Os с периодом полураспада 2,7 часа материнское ядро Ir, то по айней мере с очень малым периодом полураспада и массовым числом, оятно, меньшим 183. На приведенном γ-спектре также отсутствует ли-

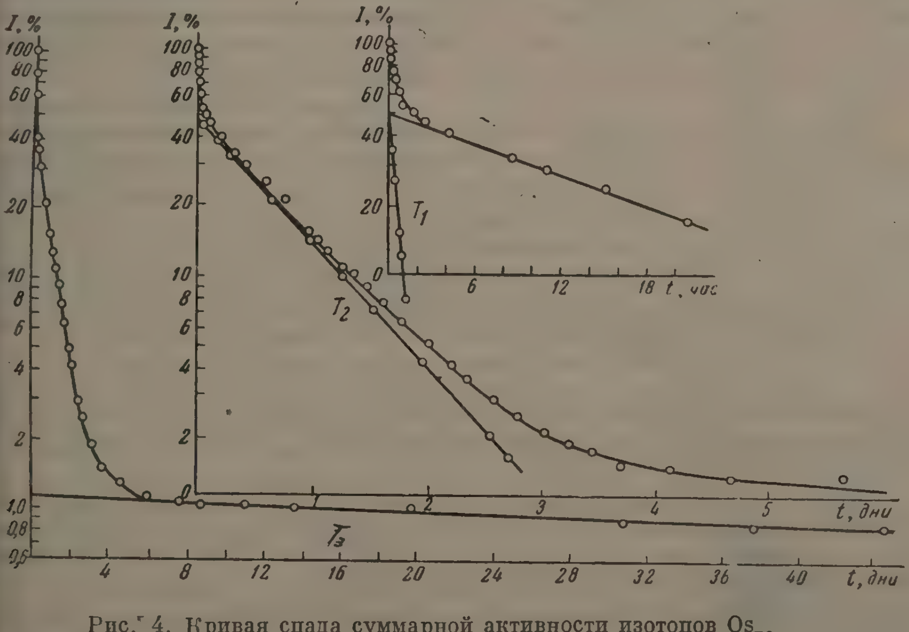


Рис. 4. Кривая спада суммарной активности изотопов $Os_{до}$

ния 510 keV, принадлежащая изотопу Os^{182}, что приводит к аналогич же выводам о существовании Ir^{182}.

Присутствие в спектре $Os_{доч}$ γ-линий, соответствующих Os^{183} и Os^{1} указывает на существование еще неидентифицированного изотопа I который, распадаясь, переходит в основное и изомерное состояние O

На рис. 4 приведена кривая спада суммарной активности фрак $Os_{доч}$. Разложение кривой выявило существование трех периодов п распада: $T_1 \sim 23$ мин, $T_2 \sim 10$—13 час (Os^{183} и Os^{183*}), $T_3 \sim 90$ (Os^{185}).

В исследованных нами фракциях $Os_{доч}$ постоянно присутство 23-минутная активность. В связи с этим была сделана попытка опр лить период полураспада материнского изотопа Ir, из которого он о зуется. Для этого производилось несколько раз выделение накапли щегося в нем $Os_{доч}$ с точным определением химического выхода. В нас щее время имеются только предварительные данные, свидетельствую о том, что Ir, из которого образуется 23-минутный Os, имеет период п распада не менее 5 час.

Самым легким изотопом иридия, известным в настоящее время по тературным данным, является Ir^{184} [2]. Из приведенных выше рассуж ний следует также существование Ir^{183} и вероятное отсутствие более ких изотопов (Ir^{182} и Ir^{181}) с периодами полураспада более 10 м В связи с этим массовое число 181, приписанное в работе [1] изотопу с периодом полураспада $T \sim 23$ мин, является, вероятно, ошибочн

Исследование изотопов $Re_{доч}$

Радиоактивность $Re_{доч}$, накопившегося во фракции Os, выделен из облученного золота, была исследована главным образом для опред ния массового числа обнаруженного нами нового изотопа Os с перио полураспада 2,7 часа.

На рис. 5 представлен γ-спектр $Re_{доч}$. Как видим, самому коротко вущему из изотопов осмия (приведена фракция, в которой заведомо продукта распада 23-минутного т. е. Os с периодом полураспада в часа, соответствует Re^{181} ($T \sim 20$ $E_\gamma = 365$ keV). Следовательно, мож предположить, что обнаруженная ми активность с периодом в 2,7 ч относится к Os^{181}.

На рис. 6 приведена кривая р пада $Re_{доч}$, полученная при помо счетчика. Из разложения кривой в но, что почти вся активность спад с периодом полураспада $T_1 \sim 20$ час (Re^{181}), и лишь незначительная ча ее принадлежит долгоживущему изотопу рения, вероятно, Re^{183}, с пери дом полураспада $T_2 \sim 70$ дней.

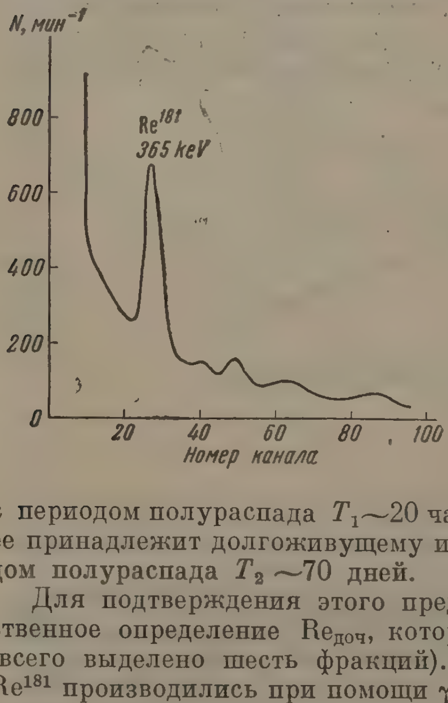


Рис. 5. γ-Спектр изотопов $Re_{доч}$, обра вавшихся в результате распада Os, по ченного при облучении Au протонам энергией 660 MeV

Для подтверждения этого предположения было произведено коли ственное определение $Re_{доч}$, который выделялся через каждый час из (всего выделено шесть фракций). Относительные измерения количес Re^{181} производились при помощи γ-спектрометра по линии 365 keV, а т же по определению интенсивности 20-часовой активности, вычислен из кривой распада $Re_{доч}$. Полученные данные свидетельствуют о т о материнское ядро изотопа Re^{181} действительно имеет период полураспада ~ 3 час. Таким образом, имеются основания полагать массовое сло нового изотопа осмия равным 181.

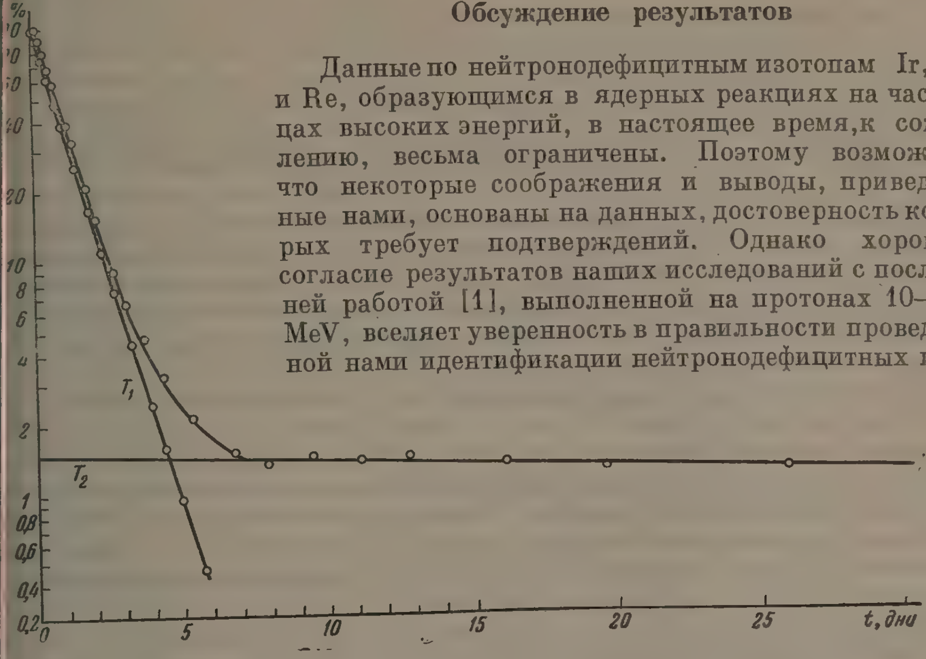


Рис. 6. Кривая спада суммарной активности изотопов $Re_{доч}$

Обсуждение результатов

Данные по нейтронодефицитным изотопам Ir, Os и Re, образующимся в ядерных реакциях на частицах высоких энергий, в настоящее время, к сожалению, весьма ограничены. Поэтому возможно, что некоторые соображения и выводы, приведенные нами, основаны на данных, достоверность которых требует подтверждений. Однако хорошее согласие результатов наших исследований с последней работой [1], выполненной на протонах 10÷80 MeV, вселяет уверенность в правильности проведенной нами идентификации нейтронодефицитных изотопов осмия, образовавшихся в процессе ядерных реакций. В наших сследованиях энергия протонов составляла ~660 MeV, т.е. на порядок ольше, чем в работе [1]. Мы надеялись при этом получить некоторые овые данные, главным образом по самым легким изотопам осмия, выход оторых увеличивается с энергией протонов. Проведенные нами эксперииментальные исследования дают основания предположить существование ового нейтронодефицитного изотопа Os^{181}, образующегося в процессе дерных реакций под действием частиц высоких энергий. Этот изотоп аспадается с периодом полураспада 2,7 часа, превращаясь путем захвата рбитального электрона в Re^{181}. При этом переходе испускаются γ-кванты энергией 230 keV.

Из рассмотренного материала также следует существование Ir^{183}, аспадающегося захватом орбитального электрона с периодом полураспада в несколько часов. Этот иридий при распаде образует оба изомера смия Os^{183} и Os^{183*}, периоды полураспада которых соответствуют 13 и 0 час. Отношение интенсивностей переходов на эти состояния не определено ввиду недостаточности данных по схемам распада изотопов Os^{183}.

В наших исследованиях наблюдалась 23-минутная активность осмия $E_\gamma = 170$ keV). Особенно интересным представляется ее присутствие $Os_{доч}$. Полученные нами результаты и приведенные в связи с этим рассуждения подтверждают существование такого изотопа осмия, однако ассовое число его пока нельзя считать установленным. Не исключена возможность, что 23-минутный изотоп является изомером какого-либо из идентифицированных нами изотопов осмия.

В заключение приносим глубокую благодарность В. И. Баранову за остоянный интерес к работе.

Цитированная литература

1. Fester I. S., Hilborn I. W., Yaffe L., Canad. J. Phys., 36, 555 (1958).
2. Малышева Т. В., Хотин Б. А., Лаврухина А. К., Крюкова Л. Н., Муравьева В. В., см. настоящий номер журнала, стр. 1109.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

В. П. РУДАКОВ

УГЛОВАЯ β—γ-КОРРЕЛЯЦИИ ПРИ РАСПАДЕ La^{140} и Ce^{141}

Теория угловой β—γ-корреляции в настоящее время разработана достаточно полно [1—4]. Из результатов теоретических расчетов следует что анализировать корреляцию имеет смысл лишь в β-переходах 1-г запрещения, поскольку в разрешенных переходах она отсутствует а в переходах более высоких порядков запрещения интерпретация результатов становится слишком сложной.

В β-переходах 1-го запрещения с $\Delta j = 0{,}1$ коэффициент анизотропи a в функции корреляции $W(\theta) = 1 + a\cos^2\theta$ зависит от нескольких матричных элементов β-перехода и, кроме того, от величины угловых моментов уровней ядра, между которыми происходит β-переход, от мультипольности γ-квантов и энергии β-частиц. Очевидно, что вследстви зависимости коэффициента анизотропии от большого числа матричны элементов трудно рассчитывать получить сведения о характеристика уровней ядра на основе анализа угловой β — γ-корреляции. Скорее имее смысл исследовать корреляцию в β-переходах между уровнями с хорош известными характеристиками и пытаться оценивать величину отношений матричных элементов. Однако в случае β-переходов 1-го запрещения с $\Delta j = 2$, т. е. в так называемых уникальных β-переходах, коэффициен анизотропии перестает зависеть от матричных элементов и может быт полностью вычислен теоретически. В этом случае исследование β — γ угловой корреляции может дать дополнительные сведения о характеристиках уровней ядра.

В настоящей работе было проведено измерение угловой β — γ-корреляции при распаде La^{140}, поскольку существуют данные, что β-перехо между основным состоянием La^{140} и первым возбужденным состоянием Ce^{14} является переходом уникального типа $4^- \rightarrow 2^+$ [5]. Период полураспад La^{140} — около 40 час. Интересующий нас β-переход составляет мене 10% всех случаев распада. Граничная энергия этого β-спектра 2,2 MeV Энергия γ-квантов равна 1,6 MeV. Граничная энергия следующего боле мягкого парциального спектра 1,7 MeV.

La^{140} получался в результате облучения окиси лантана нейтронам в реакторе. Источник приготавливался в виде тонкого (0,5 мг см$^{-2}$) сло окиси на алюминиевой фольге (0,2 мг см$^{-2}$). Измерения проводились н установке, описанной в предыдущей работе [6]. Была измерена дифференциальная угловая β — γ-корреляция при энергии β-частиц 1,8 MeV Окно анализатора γ-спектрометра устанавливалось так, что регистрировались γ-кванты в интервале энергии от 1,0 до 1,6 MeV. В результате измерений получено значение коэффициента анизотропии $a = 0{,}12 \pm 0{,}0$ (указана статистическая ошибка). Найденное значение не противоречи результату измерений интегральной угловой β — γ-корреляции для La^{14} в интервале энергии β-частиц $1{,}7 \div 2{,}2$ MeV, равному 0,13 [7].

На основе работ Долгинова [3] и Хаузера [4] был сделан расчет коэффициента анизотропии для β — γ-перехода, $4^- \xrightarrow{\beta} 2^+ \xrightarrow{\gamma} 0^+$. Полученная величина коэффициента для энергии β-частиц 1,8 MeV равна 0,22

Рассчитанное и экспериментальное значения существенно отличаютс друг от друга. В данном случае трудно ожидать сглаживания корреля

и и занижения экспериментального значения, поскольку регистрирует-
жесткое β- и γ-излучение. Таким образом, есть основания сомневаться
том, что спин основного состояния La^{140} равен 4^-. Если приписать основ-
му состоянию La^{140} значение спина, равное 3^-, то проведенный для пере-
да $3^- \xrightarrow{\beta} 2^+ \xrightarrow{\gamma} 0^+$ расчет коэффициента анизотропии показывает, что
численное значение коэффициента может быть согласовано с экспери-
нтальным при разумных значениях отношений матричных элементов.

В предыдущей работе [6] были проведены измерения угловой $\beta - \gamma$-
рреляции при распаде Ba^{139} с целью определения относительного знака
нстант β-взаимодействия. Экспериментальное значение согласуется
теоретическим, найденным на основе одночастичной модели ядра, лишь
я отрицательной величины отношения констант векторного и аксиально-
кторного взаимодействий. В настоящей работе с этой же целью были
оведены измерения корреляции при распаде Ce^{141}. Теоретический ана-
з этого случая более сложен, чем случая с Ba^{139}, поскольку необходимо
итывать пять отношений матричных элементов, из которых два остаются
известными произвольными параметрами. Анализ можно было бы про-
сти, измерив зависимость коэффициента анизотропии от энергии β-ча-
иц.

Период полураспада Ce^{141} равен 32,5 дня. Около 75% всех случаев
спада соответствуют переходу на возбужденный уровень 145 keV Pr^{141}.
раничная энергия β-спектра 430 keV. Энергия γ-квантов, сопровождаю-
их β-распад, равна 145 keV. Интересующий нас $\beta - \gamma$-переход проис-
одит между состояниями $7/2^- \xrightarrow{\beta} 7/2^+ \xrightarrow{\gamma} 5/2^+$ [5].

Ce^{141} получался в результате облучения окиси церия нейтронами
реакторе. Измерения проводились через месяц после извлечения пре-
арата из реактора, когда посторонние активности практически отсут-
твовали. Источник приготавливался в виде тонкого слоя окиси
,1 мг см$^{-2}$) на алюминиевой фольге.

Измерения проводились для энергии β-частиц 400 keV.

γ-спектрометром регистрировались γ-кванты с максимальной энергией
коло 150 keV. В результате измерений получено значение коэффи-
иента анизотропии, равное $a = 0{,}006 \pm 0{,}020$. Ошибка статистическая.
тсутствие заметной анизотропии исключает возможность теоретического
нализа этого случая.

Цитированная литература

. Долгинов А. З., Ж. эксперим. и теор. физ., **20**, 636 (1950).
. Долгинов А. З., Ж. эксперим. и теор. физ., **22**, 668 (1952).
. Долгинов А. З., Топтыгин И. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 1377 (1956).
. Hauser I., Nuovo cimento, Suppl., N 1 (1957).
. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Схемы распада радиоактивных ядер.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1958.
. Власов Н. А., Рудаков В. П., Ж. эксперим. и теор. физ., **36**, 24 (1959).
. Jensen E., NSA, **11**, N 6 B (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

А. А. АБДУРАЗАКОВ, К. Я. ГРОМОВ, Б. С. ДЖЕЛЕПОВ и Г. Я. УМАРОВ

СПЕКТР КОНВЕРСИОННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДИСПРОЗИЕВОЙ ФРАКЦИИ

При помощи β-спектрографа с постоянным магнитным полем нами изучались спектры конверсионных электронов изотопов диспрозия, образующихся в реакции глубокого отщепления на тантале ($E_p = 600$ MeV. Источники для β-спектрографа приготовлялись путем испарения капел элюэнта, полученных при хроматографическом разделении редких земел и содержащих диспрозий, на алюминиевой фольге толщиной 5 μ и размерами 0,2 × 8 мм.

В настоящее время известны следующие радиоактивные нейтронодефицитные изотопы диспрозия: Dy^{159} (134 дня); Dy^{157} (8 час); Dy^{155} (10 час); Dy^{154} (13 час); Dy^{153} (5 час); Dy^{152} (2,3 часа).

Имеются также указания на существование изотопов диспрози с $A < 153$ и периодом полураспада меньше получаса. Такие изотоп в наших опытах наблюдаться не могли. Условия опытов неблагоприятн также для наблюдения конверсионных линий Dy^{159}. Таким образом в наших опытах могли проявиться конверсионные линии, возникающие в следующих радиоактивных цепочках:

$$Dy^{157} \xrightarrow[K]{8\ \text{час}} Tb^{157} \xrightarrow[K]{?} Gd^{157} \qquad \text{(стаб.)}$$

$$Dy^{155} \xrightarrow[K,\ \beta^+]{10\ \text{час}} Tb^{155} \xrightarrow[K]{5{,}6\ \text{дней}} Gd^{155} \qquad \text{(стаб.)}$$

$$Dy^{154} \xrightarrow[K]{13\ \text{час}} Tb^{154} \xrightarrow[K]{18\ \text{час или}\ 8\ \text{час}} Gd^{154} \qquad \text{(стаб.)}$$

$$Dy^{153} \xrightarrow[K]{5\ \text{час}} Tb^{153} \xrightarrow[K]{62\ \text{часа}} Gb^{153} \xrightarrow{236\ \text{дней}} Eu^{153} \qquad \text{(стаб.)}$$

$$Dy^{152} \xrightarrow[K]{2{,}5\ \text{часа}} Tb^{152} \xrightarrow[K]{18\ \text{час}} Gd^{152} \qquad \text{(стаб.)}$$

Для определения энергии конверсионных электронов для каждо спектрограммы строилась калибровочная кривая. Для калибровки был использованы следующие линии: K-82,98; K- и L_I-326,6 (Dy^{157}); K- L_I-227,0 и K-508,0 (Dy^{155}); K- и L_I-109,8, K-161,5, K-163,5 и K-180, (Tb^{155}); K-212,2 (Tb^{153}); K- и L_I-344,3 (Tb^{152}).

Энергии этих конверсионных электронов достаточно хорошо определены в работах [1, 3]. Во всех опытах эти линии обладали достаточно интенсивностью и в тех случаях, когда они попадали в диапазон энергий на который установлен прибор, хорошо проявлялись на спектрограмме При анализе полученных результатов производилась только качественна оценка интенсивностей конверсионных линий.

Был выполнен ряд опытов, время облучения в которых было 15 ÷ 20 мин, 2 часа и 4 часа. При длительности облучения 4 часа хроматогра

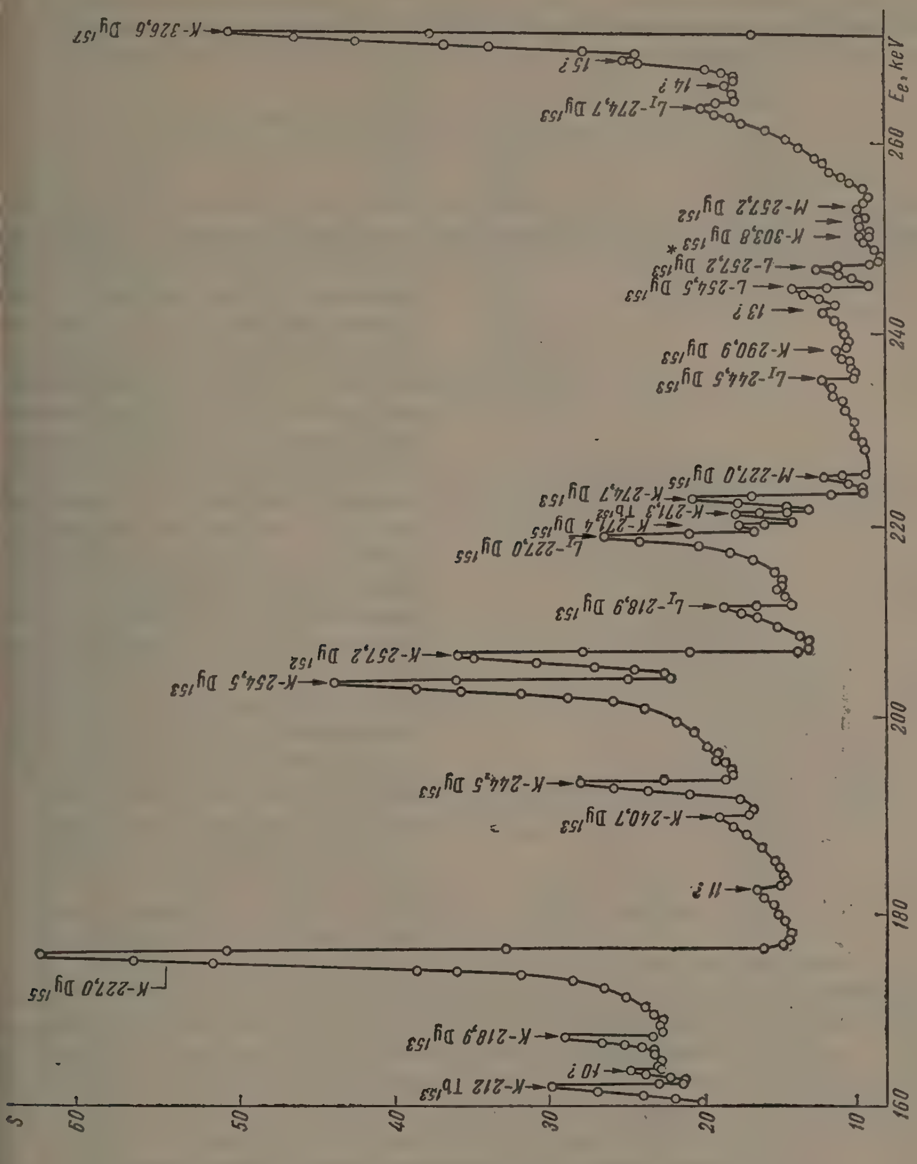


Рис. 1. Участок спектра конверсионных электронов диспрозиевой фракции

ическое разделение выполнялось через 15 ÷ 20 час после конца облу-
ения. При длительности облучения 15 ÷ 20 мин и 2 часа разделение
ыполнялось через 2 ÷ 2,5 часа после конца облучения. Изменение вре-
ени облучения и промежутка времени от конца облучения до выделения
испрозия позволяло получать источники с разным изотопным составом.
то обстоятельство, а главным образом последовательное экспонирование
яда фотопластинок с подходящей длительностью экспозиций позволяло
ам в большинстве случаев решить, какому изотопу принадлежат конвер-
ионные линии. На рис. 1 приведена спектрограмма участка спектра,
олученная в одной из серий измерений.

Результаты опытов рассмотрим в той последовательности, в которой
еречислены выше радиоактивные цепочки.

$$1.\ \mathrm{Dy}^{157} \xrightarrow[K]{8,\ 2\ \text{часа}} \mathrm{Tb}^{157} \xrightarrow[K]{?} \mathrm{Gd}^{157} \qquad (\text{стаб.}).$$

Спектр конверсионных электронов Dy^{157} изучался Михеличем и др. [1 Все наиболее интенсивные линии Dy^{157}, обнаруженные в работе [1], н блюдались и в наших опытах.

$$\text{2. Dy}^{155} \xrightarrow[K,\,\beta^+]{10\ \text{час}} \text{Tb}^{155} \xrightarrow[K]{5{,}6\ \text{дня}} \text{Gd}^{155}\ (\text{стаб.}).$$

Конверсионные электроны, возникающие при распаде Dy^{155}, набл дались в работах [2, 4, 5]. Во всех этих работах в исследованных преп ратах, наряду с Dy^{155}, содержался Dy^{157}. Поэтому однозначно идентифицировать конверсионные лини удается только в области эне гии до 300 keV, где имеются и мерения спектра конверсионны электронов Dy^{157}, выполненнь Михеличем и др. [1]. Имеющиес в настоящее время экспериме тальные данные не позволяк сказать, какому из изотопов — Dy^{155} или Dy^{157} — принадлежа конверсионные линии в област энергий больше ~300 keV, обн руженные при изучении смес Dy^{155} и Dy^{157}. В табл. 1 наши эк периментальные данные о спектр конверсионных электронов Dy^{1} сравниваются с результатами р бот [2 и 5]. Те линии конверси онных электронов, о которых д стоверно известно, что они при надлежат Dy^{157}, из таблицы исклк чены. Есть основания полагат что остальные линии, во всяко случае большинство из них, принадлежат Dy^{155}.

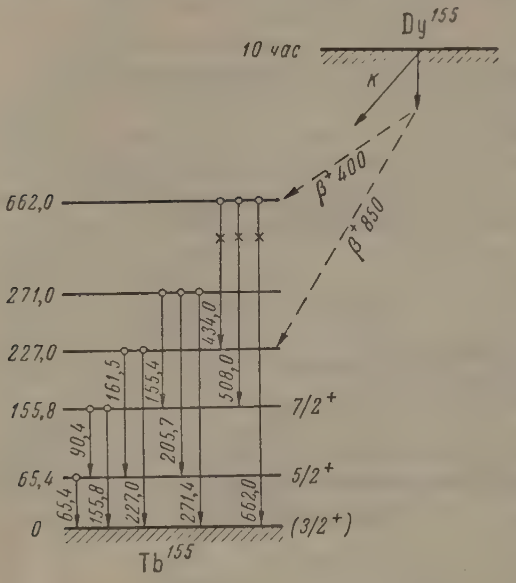


Рис. 2. Схема распада Dy^{155}

Рассмотрение данных табл. 1 позволяет сделать следующие вывод

А. Измерения Джелепова и др. [5] в общем правильно отражают ха рактер спектра конверсионных электронов, хотя плохая разрешающа способность использованного в этой работе прибора не позволила разде лить некоторые линии.

Б. Наши результаты хорошо совпадают с данными Расмуссена [2]

В. В работе Расмуссена не идентифицированы конверсионные лини 381,2; 432,2; 446,4 и 455,8 keV. Мы не видим другой возможности, ка считать, что эти K-линии относятся, соответственно, к переходам 434 484; 498,6 и 508 keV.

Схема распада Dy^{155}, впервые предложенная в работах [2, 5], подтвер ждается опытами по $e^- - e^-$-совпадениям [6]. Данные табл. 1 дают воз можность дополнить эту схему уровнем 662 keV (рис. 2). Что касаетс позитронов, возникающих при распаде Dy^{155} и обнаруженных в [5] (гра ничные энергии компонент β-спектра 850 и 400 keV), то имеющиеся данны не позволяют сказать, на какие уровни Tb^{155} происходит позитронный рас пад Dy^{155}. Возможно, например, что позитронный распад Dy^{155} происходи на уровни 662 и 227 keV.

Полученные данные о конверсионных электронах Tb^{155} хорошо совпадают с результатами Михелича и др. [1].

$$\text{3. Dy}^{154} \xrightarrow[K]{13\ \text{час}} \text{Tb}^{154} \xrightarrow[K]{18\ \text{час или}\ 8\ \text{час}} \text{Gd}^{154}\quad \text{стаб.}).$$

Таблица 1

Конверсионные электроны Dy^{155} ($T = 10$ час)

№ п/п	Джелепов, Крафт и др. [5]		Расмуссен и др. [2]		Наши данные		
	E_e, keV	Идентификация	E_e, keV	Идентификация	$H\rho$	E_e, keV	Идентификация
1	2	3	4	5	6	7	8
1	—	—	34,4	L_{I}-43,09	635,5	34,36	L_{I}-43,0
2	—	—	34,82	L_{II}-43,09	639,5	34,77	L_{II}-43,0
3	—	—	35,54	L_{III}-43,09	645,2	35,37	L_{III}-43,0
4	—	—	36,02	K(?) -88,03	648,8	35,86	K-88,0
5	—	—	38,29	K-90,38	671,2	38,18	K-90,4
6	—	—	41,51	M-43,09	698,6	41,24	M-43,0
7	—	—	42,74	N-43,14	—	—	—
8	—	—	56,70	L_{I}-65,43	825,0	56,71	L_{I}-65,4
9	—	—	57,18	L_{II}-65,43	827,6	57,03	L_{II}-65,4
10	—	—	57,85	L_{III}-65,43	834,8	57,97	L_{III}-65,4
11	—	—	63,42	M-65,43	876,0	63,52	M-65,4
12	-	—	65,13	N-65,43	—	—	—
13	—	—	79,31	L (?)-88,03	986,0	79,32	L_{I}-88,0
14	—	—	81,68	L_{I}-90,38	1002,0	81,74	L_{I}-90,4
15	—	—	88,42	M-90,38	—	—	—
16	—	—	90,04	N-90,38	—	—	—
17	—	—	103,87	K-155,8	1140,2	103,76	K-155,76
18	—	—	106,65	K-115,4	—	—	—
19	—	—	109,45	K-161,4	1173,8	109,43	K-161,43
20	—	—	132,62	K-184,6	1306,2	132,76	K-184,76
21	—	—	147,38	L_{II}-155,8	—	—	—
22	—	—	148,34	L_{III}-155,8	—	—	—
23	—	—	153,59	K-205,7	1417,0	153,48	K-205,5
24	180	K-220	175,13	K-227,0	1527,5	175,13	K-227,0
25	—	—	197,12	L_{I}-205,7	—	—	—
26	—	—	218,30	L_{I}-227,0	1735,84	218,28	L_{I}-227,0
27	—	—	219,20	K-271,4	1740,2	219,20	K-271,2
28	—	—	225,02	M-227,0	1767,0	224,97	M-227,0
29	—	—	226,65	N-227,0	—	—	—
30	—	—	247,67	—	—	—	—
31	270	K-320 *	262,84	L_{I}-271,4	—	—	—
32			266,02	—	—	—	—
33	320	K-370	319,23	—	—	—	—
34	400	K-450	381,22	—	2440,0	381,21	K-433,2
35			432,12	—	2644,0	431,98	K-484,0
36	465	K-515	446,14	—	2702,0	446,63	K-498,6
37			455,95	—	2738,8	455,95	K-508,0
38	610	K-660	—	—	—	—	—

---

* В измерениях Джелепова и др. эта линия включала в себя также линию K-326,6 Dy^{157}.

α-Распад изотопа диспрозия с массовым числом 154 был обнаруж Тотом и Расмуссеном [7]. Никаких указаний на существование K-захв ной ветви при распаде Dy^{154} в литературе нет. Однако нет основан сомневаться, что она существует и обладает значительной интенсивност В наших опытах K-захват Dy^{154} можно было обнаружить по конверсионн линиям γ-перехода 123,2 keV, возникающего при распаде Tb^{154}. Резу таты изучения спектра конверсионных электронов Tb^{154} в [1] показыва что это самый интенсивный переход при распаде Tb^{154}. Никаких сле линий γ-перехода 123,2 keV при изучении спектров препаратов Dy мы обнаружили. Причины этого не ясны: либо период полураспада D определен в [7] неправильно, либо выход Dy^{154} значительно меньше ходов соседних изотопов.

$$4.\ \mathrm{Dy}^{153} \xrightarrow[K]{5\ \text{час}} \mathrm{Tb}^{153} \xrightarrow[K]{62\ \text{часа}} \mathrm{Gd}^{153} \xrightarrow{236\ \text{дней}} \mathrm{Eu}^{153}\ (\text{стаб.}).$$

Dy^{153} впервые получен Расмуссеном [7] по реакции Gd^{152} $(\alpha, 3n)\mathrm{Dy}$ Установлено, что Dy^{153} испускает α-частицы с энергией ~3,3 MeV. Пери полураспада Dy^{153} по [7] равен 5 час.

Присутствие Dy^{153} в препаратах диспрозия, полученных в реак глубокого отщепления на тантале, установлено масс-спектрометриче Добронравовой и др. [8]. В этих опытах было установлено, что при рас де Dy^{153} образуется Tb^{153}. Таким образом, доказано существование K- хватной ветви распада Dy^{153}. В γ-спектре Dy^{153} обнаружена линия 80 k Существование K-захватной ветви при распаде Dy^{153} подтверждено в ботах [9, 10] и настоящей работе. Нами и в [9] в препаратах диспро обнаружены конверсионные линии Tb^{153}, а в [10] наблюдалось, кр того, нарастание интенсивности этих линий во времени.

В табл. 2 наши экспериментальные результаты о спектре конв сионных электронов Tb^{153} сравниваются с результатами [1 и 2].

Как ясно из таблицы, мы не видим некоторых слабых конверси ных линий: K- и L_{I}-68,1; L_{I}-, L_{II}-, L_{III} и M-51,7; L_{I}-102,1; N-109,8 L_{I}-195,2, обнаруженных Михеличем [1].

С другой стороны, непонятно, почему в опытах Михелича не об руживаются линии L_{I}-87,4 и N-170,6, наблюдаемые при наших изме ниях и в работах [2, 11].

Конверсионные линии, перечисленные в табл. 3, мы приписываем р паду $\mathrm{Dy}^{153} \rightarrow \mathrm{Tb}^{153}$. В пользу того, что эти линии возникают при расп Dy^{153}, можно привести следующие аргументы.

А. При рассмотрении последовательно экспонированных от одн и того же источника фотопластинок видно, что период полураспада, соотв ствующий линиям табл. 3, близок к периоду полураспада Dy^{153} и Dy Приписать эти линии Dy^{157} или Dy^{155} мы не можем, так как ни одной этих линий не наблюдали авторы работы [1, 2], а мы, в свою очередь, видим ряда слабых линий Dy^{157} и Dy^{155}.

Б. Среди конверсионных линий табл. 3 имеются линии γ-перехо 80,6 и 82,3 keV. Как указано выше, Добронравова и др. [8] в спектре Dy нашли γ-лучи с энергией 80 keV.

В. Басина и др. [9] указывают, что период полураспада, соответству щий линиям конверсионных электронов γ-переходов с энергией 244 255 keV, составляет 5÷6 час.

Г. Джелепов и Звольский [10] установили, что период полураспа соответствующий линиям конверсионных электронов γ-переходов 80 82,5 и 99,7 keV, несколько меньше периода полураспада Dy^{157}. Они о нивают этот период полураспада (по спаданию интенсивностей лин $h\nu = 80{,}8$; 82,5 и 99,7 keV) в 6÷7 час.

Ввиду изложенного мы считаем, что при распаде Dy^{153} возбуждаю γ-переходы с энергиями 80,6; 82,3; 99,6; 147,8; 174,1; 218,9; 240,7; 244

Таблица 2

Конверсионные электроны Tb^{153} ($T = 62$ час)

Михелич и др. [1] *			Расмуссен и др. [2] **		Наши данные		
E_e, keV	Интенсивность	Идентификация	E_e, keV	Идентификация	$H\rho$	E_e, keV	Идентификация
2	3	4	5	6	7	8	9
17,87	45	K-68,1	—	—	—	—	—
33,11	450	L_I-41,5	33,28	L_I-41,68	622,0	32,95	L_I-41,4
33,56	360	L_{II}-41,5	—	—	627,0	33,47	L_{II}-41,4
34,25	400	L_{III}-41,5	34,40	L_{III}-41,68	634,0	34,20	L_{III}-41,4
37,26	180	K-87,4	37,44	K-87,61	661,5	37,13	K-87,4
—	—	—	39,82	M-41,68	—	—	—
—	—	—	41,33	N-41,68	—	—	—
43,31	75	L_I-51,7	43,45	L_I-51,84	—	—	—
43,76	10	L_{II}-51,7	—	—	—	—	—
44,45	10	L_{III}-51,7	—	—	—	—	—
49,9	25	M-51,7	—	—	—	—	—
51,87	145	K-102,1	52,03	K-102,3	787,0	51,82	K-102,1
59,57	1000	K-109,8	59,60	K-109,9	846,8	59,57	K-109,8
59,71		L_I-68,1	—	—	—	—	—
—	—	—	74,30	K-124,5	—	—	—
—	—	—	79,17	L_I-87,55	984,0	79,02	L_I-87,4
—	—	—	81,26	—	—	—	—
—	—	—	86,79	—	—	—	—
—	—	—	91,20	L_I-141,5	—	—	—
93,71	25	L_I-102,1	—	—	—	—	—
—	—	—	95,37	—	—	—	—
101,41	210	L_I-109,8	101,62	L_I-109,9	1126,3	101,46	L_I-109,8
109,4	10	N-109,8	—	—	—	—	—
—	—	—	120,42	K-170,6	1237,0	120,35	K-170,6
124,17	55	K-174,4	124,24	K-174,5	1258,6	124,17	K-174,4
107,9	55	M-109,8	—	—	1166,0	108,10	M-109,8
—	—	—	133,17	L_I-141,5	—	—	—
144,97	45	K-195,2	144,95	K-195,2	1372,2	144,97	K-195,2
161,97	195	K-212,2	162,23	K-212,3	1461,0	161,97	K-212,2
166,00	10	L_I-174,4	—	—	1482,0	166,10	L_I-174,4
186,81	10	L_I-195,2	—	—	—	—	—
199,57	60	K-249,8	199,43	K-249,7	1647,2	199,57	K-249,8
203,81	30	L_I-212,2	203,24	L_I-212,3	1667,65	203,84	L_I-212,2

---

* В работе Михелича приводятся только γ-переходы. Приведенные в таблице ергии конверсионных электронов вычислены нами по данным Михелича.

** В работе Расмуссена сделана только качественная оценка интенсивностей иний: линии делятся по интенсивности на несколько классов.

54,5; 274,4 и 389,8 keV. Возможно, к этому же распаду относятся γ-переходы с энергиями 92,8 (или 136,0); 303,8 и 415,7 keV.

Конверсионные электроны, возникающие при распаде $Gd^{153} \xrightarrow{236\ \text{дней}} Eu^{153}$, наших опытах не обнаружены.

$$5.\ Dy^{152} \xrightarrow[K]{2,5\ \text{часа}} Tb^{152} \xrightarrow[K,\ \beta^+]{18\ \text{час}} Eu^{152}\ (\text{стаб.}).$$

Тот и Расмуссен [7] в 1958 г. получили в реакции Gd^{152} (α, $4n$) новый зотоп Dy^{152}. Они обнаружили, что Dy^{152} испускает α-частицы с энергией ~3,5 MeV. Период полураспада этого изотопа 2,5 часа.

Таблица 3

Конверсионные электроны Dy^{153} ($T = 5 \div 6$ час)

№ п/п	$H\rho$	E_e, keV	Идентификация	№ п/п	$H\rho$	E_e, keV	Идентифи-кация
1	578,4	28,60	K-80,6	15	1377,6	146,00	M-147,8
2	596,0	30,33	K-82,3	16	1486,0	166,88	K-218,9
3	753,0	47,63	K-99,6	17	1594,7	188,72	K-240,7
4	935,0	71,9	L_I-80,6	18	1613,3	192,55	K-244,5
5	940,0	72,54	L_{II}-80,6	19	1661,3	202,52	K-254,5
6	947,0	73,62	L_I-82,3	20	1698,1	210,25	L_I-218,9
7	950,0	73,99	L_{II}-82,3	21	1756,5	222,71	K-274,4
8	954,0	74,58	L_{III}-82,3	22	1816,8	235,99	L_I-244,5
9	944,2	80,57	M-82,3	23	1863,8	246,0	L_I-254,5
10	1017,0	84,02	K-136,0 или L_I-92,8	24	1889,4	251,8	(K-303,8
11	1062,5	91,13	L_I-99,6	25	1953,2	266,10	L_I-274,7
12	1091,0	95,69	K-147,8	26	2261,0	337,79	K-389,8
13	1247,0	122,12	K-174,1	27	2368,5	363,72	(K-415,7
14	1340,6	139,08	M-147,8				

Присутствие Dy^{152} в диспрозиевой фракции, полученной при облучен тантала быстрыми протонами, было установлено Бонч-Осмоловской др. [12], Басиной и др. [9] и в наш опытах.

Таблица 4

Результаты изучения спектра конверсионных электронов Dy^{152} ($T = 2{,}3$ часа) и Tb^{152} ($T = 18$ час)

№ п/п	$H\rho$	E_e, keV	Идентифи-кация
$Dy^{152} \xrightarrow{2,3\ часа} Tb^{152}$			
1	1674,0	205,18	K-257,2
2	1875,0	243 60	L_I-257,2
3	1904,6	255,2	M-257,2
$Tb^{152} \xrightarrow{18\ час} Gd^{152}$			
1	1327,8	136,70	(K-186,9)
2	1749,0	221,10	K-271,3
3	2075,45	294,07	K-344,3
4	2253,85	335,91	L_I-344,3
5	2357,6	361,07	K-411,3
6	2444,5	382,31	K-432,5
7	3057,0	538,16	K-588,4
8	3162,9	566,00	K-616,2
9	3320,4	607,8	L_I-616,2

Результаты наших опытов по изучен спектра конверсионных электронов Dy и Tb^{152} представлены в табл. 4.

Изменение интенсивности γ-переход с $h\nu = 271{,}3$; 344,3; 411,3; 432,5; 58 и 616,2 keV в последовательно экспони ванных фотопластинках позволяет утве ждать, что эти γ-переходы возникают п распаде дочернего Tb. Приписать эти л нии Tb^{155} или Tb^{153} мы не можем, так к ни одну из этих линий не наблюдали а торы работ [1, 2]. Кроме того, ни од из линий, перечисленных в табл. 4, не н блюдена нами в опытах длительного о лучения (время облучения — 4 часа, хр матографическое разделение — через 15 ÷20 час после конца облучения).

С другой стороны, 1) известно, ч γ-переход с энергией 344,3 keV происх дит в ядре Gd^{152} [3], и 2) в работе наблюдалось нарастание интенсивност конверсионных линий γ-переходов с $h\nu$ = 344; 432; 586 и 615 keV во време

Таким образом, из известных изото тербия, которые могли бы присутствова в диспрозиевой фракции, остается толь Tb^{152}.

Ввиду этого можно считать установленным, что γ-переходы с энерги ми 271,3; 344,3; 411,3; 432,5; 588,4 и 616,2 keV возникают при распа Tb^{152}. Возможно также, что при распаде Tb^{152} возникает γ-переход с $h\nu$ = 186,9 keV. Все перечисленные γ-переходы, кроме последнего, набл дались в работе Башилова и др. [11]; однако они были ошибочно при саны Tb^{151} или Tb^{154}.

В пользу того, что γ-переход с энергией 257,2 keV возникает при р це Dy^{152} (T = 2,3 часа), свидетельствуют следующие факты: во-первых, от переход наблюдается только тогда, когда хроматографическое разеление выполняется сразу же после конца облучения; во-вторых, из сравния интенсивности почернения в последовательно экспонированных одного и того же источника фотопластинках видно, что период полурасца соответствующей линии $h\nu$ = 257,2 keV меньше, чем период полураспада для линии $h\nu$ = 254,5 keV (T = 5÷6 час) [9].

Неидентифицированные конверсионные линии

№ п/п	$H\rho$	E_e, keV	№ п/п	$H\rho$	E_e, keV
1	782,0	51,2	9	1441,0	158,1
2	930,8	71,20	10	1470,5	163,84
3	937,0	72,10	11	1560,2	181,70
4	1100,2	97,18	12	1763,0	224,11
5	1105,0	97,96	13	1853,8	243,9
6	1349,0	140,64	14	1979,0	269,28
7	1388,0	147,96	15	1979,0	271,95
8	1415,0	153,1			

Приводим перечень линий конверсионных электронов, обнаруженх в наших опытах, идентифицировать которые нам не удалось. Линии № 2, 3, 9 и 12, вероятно, возникают при распаде изотопов Dy или Tb $T > 15$ час. Остальные линии, по-видимому, принадлежат Dy^{152} или ^{153} (скорее Dy^{153}).

Таким образом, в результате изучения спектра диспрозиевой фракции нтервале энергии от 25 до 1000 keV:

1) подтверждены полученные другими авторами данные о спектрах нверсионных электронов: Dy^{157} (T = 8,2 часа), Dy^{155} (T = 10 час); ^{155} (T = 5,6 часа) и Tb^{153} (T = 62 часа). Предлагается новый уровень ^{155} с энергией 662,0 keV в схему распада Dy^{155};

2) подтверждено существование K-захватной ветви при распаде Dy^{153}. очнены значения энергий γ-переходов $h\nu$ = 80,6; 82,3; 99,6; 244,5; ,5 и 147,8 keV и обнаружены новые γ-линии с энергиями: 17,48; 218,9; ,7; 274,4; 303,8; 389,8 и 415,7 keV;

3) установлено присутствие Dy^{152} в диспрозиевой фракции, полученной и облучении тантала быстрыми протонами. Впервые обнаружен γ-пеход с энергией 257,2 keV, возникающий при распаде Dy^{152} и, следоваьно, доказано существование K-захватной ветви Dy^{152};

4) уточнены значения энергий γ-квантов с $h\nu$ = 411,3; 271,3; 432,5; ,4 и 616,2 keV, возникающих при распаде Tb^{152}, и обнаружен новый ереход с энергией 186,9 keV.

Нам приятно выразить благодарность И. А. Ютландову, С. Хайнацко, В. А. Халкину и Ю. В. Норсееву за выполнение химической части боты, И. Звольскому и А. С. Басиной за предоставление их результатов изучению диспрозиевой фракции до опубликования и ценную дискусо и Ф. М. Абдуразаковой за помощь в измерениях и обработке результов.

Средне-Азиатский политехнический институт
Объединенный институт ядерных исследований

Цитированная литература

Mihelich I. O., Harmatz B., Hanley T. H., Rhys.-Rev., **108**, 989 (1957).
Toth K. I., Rasmussen I. O., Phys. Rev., **115**, 150 (1959).
Andersson B., Proc. Roy Soc. A, (London), 69, 415 (1956).
Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Рогачев И. М., Тишкин П. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 126 (1958).

5. Джелепов Б. С., Крафт О. К., Преображенский Б. Юшкевич Г. Ф., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 208 (1958).
6. Джелепов Б. С., Сергиенко В. А., Тезисы X Всесоюзного совеща по ядерной спектроскопии.—Изд. АН СССР, М., 1960.
7. Toth K. S., Rasmussen I. O., Phys. Rev., **109**, 121 (1958).
8. Добронравова А. Н., Крижанский Л. Н., Мурин А. Покровский В. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 815 (1958).
9. Басина А. С., Громов К. Я., Джелепов Б. С., Материалы X союзного совещания по ядерной спектроскопии в Москве, январь 1960 г.
10. Джелепов Б. С., Звольский И., Материалы X Всесоюзного совеща по ядерной спектроскопии в Москве, январь 1960 г.
11. Антоньева Н. М., Башилов А. А., Джелепов Б. С., Пре ражeнский Б. К., Докл. АН СССР, **19**, 241 (1958).
12. Бонч-Осмоловская Н. А., Джелепов Б. С., Крафт О. Тезисы X Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии.— Изд. АН СССР, 1960.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. БИРЮКОВ, О. И. ГРИГОРЬЕВ, Б. С. КУЗНЕЦОВ и Н. С. ШИМАНСКАЯ

РАСПАД Nd^{140} и Pr^{140}

1. При облучении танталовой мишени быстрыми протонами , ~ 660 MeV) во фракции неодима спустя примерно сутки после ее вы- ения наблюдается практически только одна активность с периодом лураспада около 3,3 дня. Она связана с изотопом неодима с массовым слом 140, который путем чистого электронного захвата переходит Pr^{140}; Pr^{140}, в свою очередь распадаясь, переходит в стабильный изотоп ия. Ввиду малого значения периода полураспада этого дочернего изо- а ($T_{Pr^{140}}$ ~ 3 мин) при получении тем или иным способом препарата ^{140} мы фактически имеем всегда равновесную смесь изотопов Nd^{140} Pr^{140}.

В табл. 1 суммированы результаты работ по излучению $Nd^{140} + Pr^{140}$.

Из приведенных в таблице значений видно, что сведения об излучении х изотопов далеко не полны. Даже данные об относительных интенсив- стях суммарного KX- и β^+-излучения ($Nd^{140} + Pr^{140}$) весьма отличны ут от друга.

Некоторые результаты, как, например, результаты работы Вилкин- а и Хикса [1], полученные методом поглощения, находятся в явном отиворечии с данными других авторов. Неизвестна схема распада ^{140} и энергия соответствующего перехода $Nd^{140} \rightarrow Pr^{140}$.

Так как точные данные об интенсивностях LX-, KX- и β^+-излучений зновесного препарата $Nd^{140} + Pr^{140}$ позволяют, как это видно из даль- йшего текста, произвести расчет распределения между отдельными вет- ми распада для Nd^{140} и Pr^{140}, нам представлялось интересным произвести ерения интенсивностей β^+-, γ- и рентгеновского излучения, в том числе L-излучения, которое ранее никем не исследовалось.

2. В настоящей работе равновесная смесь изотопов Nd^{140} и Pr^{140}, как з работах [3—5], получалась из танталовой мишени, облученной про- ами с энергией 660 MeV на синхроциклотроне ОИЯИ. В полученной оматографическим разделением фракции неодима, помимо трехдневного ^{140}, вначале наблюдалась незначительная примесь более короткожи- щей активности с периодом полураспада в несколько часов. Она была условлена, по-видимому, Nd^{139} ($T = 5{,}5$ часа). Действительно, при по- рном разделении неодимовой фракции на ионообменной колонке во акции празеодима наблюдалась активность с периодом полураспада оло 4,7 часа, соответствующая, очевидно, Pr^{139}. Поэтому все основные ерения проводились нами спустя не менее 40÷50 час после окончания мического разделения, обычно после двух повторных переочисток на онке.

Излучение равновесной смеси $Nd^{140} + Pr^{140}$ исследовалось при по- щи γ-спектрометра с пропорциональным счетчиком, на котором прово- лись измерения мягкого рентгеновского L- и K-излучения препарата, сцинтилляционного спектрометра с кристаллом NaJ(Tl), используемого я измерения рентгеновского K- и γ-излучения.

Экспериментальная установка с пропорциональным счетчиком была сновном такой же, что описана нами в работе [6]. В некоторых изме-

Таблица 1

Излучение $Nd^{140} + Pr^{140}$

Авторы	Наблюдаемое излучение	$E_{\beta^+_{\text{гр}}}$, MeV	Интенсивность излучения									
			LX	KX		β^+	Оже-электроны	Электроны конверсии		γ-510	γ-1200	γ-1596
				Pr	Ce			$(L+K)$-1596	$(L+K)$-1902			
Вилкинсон, Хикс [1]	K, β^+, γ-510, γ-1200	2,4 2,5	—	5,0 (3,3)		1,0	—	—	—	1,0	$5\cdot10^{-2}$	—
Браун, Расмуссен и др. [2]	$K_{\alpha_1\alpha_2}$, K_{β_1} (Pr и Cl), β^+, γ-510	$2,23\pm0,02$	—	2,23	1,07	1,0	—	—	—	—	—	—
Городинский, Мурин и др. [3]	K, γ-110, γ-190, γ- (200÷320), γ-500, γ-510	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—
Громов, Джелепов и др. [4]	Оже $K - 2L$, $K - LM$; β^+	2,47	—	(1,47)		1,0	0,18	—	—	—	—	—
Джелепов, Учеваткин, Шестопалова [5]	β^+, e^--1596, e^--1902	$2,38\pm0,01$	—	—		1,0	—	$1,4\cdot10^{-5}$	$2,1\cdot10^{-3}$	—	—	—
Настоящая работа	L, K, β^+, γ-510, γ-1596	—	0,27	2,1		1,0	—	—	—	2,0	—	$8\cdot10^{-3}$

рениях использовался новый п
порциональный счетчик несколь
иной конструкции, которая п
воляла производить непрерывн
очистку рабочей смеси. Это в з
чительной мере улучшило раз
шающую способность прибор
Кроме того, в этом счетчике бы
предусмотрена возможность отк
ки воздушного пространства ме
ду источником и входным бери
лиевым окошком. Последнее име
толщину около 30 мг см$^{-2}$.

На рис. 1 и 2 воспроизведе
экспериментальные кривые спе
ра X-излучения $Nd^{140} + Pd^{1}$
снятые на пропорциональном сч
чике. На рисунках видны пи
рентгеновского L- и K-излучен
Pr и Ce с энергиями, близкими
значениям $L_{\alpha1}$- и $K_{\alpha1}$-линий эт
элементов. Небольшой пик в рай
не 40 keV связан с $K_{\beta'}$- линия
Pr и Ce.

При измерении KX-излу
ния между источником и входн
окошком счетчика располагал
бериллиевый фильтр, толщи
которого (~1150 мг) была дос
точна для того, чтобы поглоти
практически все β-излучение п
парата. В некоторых измерени
это отфильтровывание от эле
ронов достигалось при помо
магнита, создававшего в зазо
источник — счетчик поле поря
ка 4000 Ое.

На основании вычисляемых п
каждом измерении отношений пл
щадей L- и K-рентгеновских пик
S_L/S_K определялись относительн
интенсивности этих излучен
I_L/I_K. При вычислении этого
ношения приходилось учитыва
прежде всего эффективности ре
страции счетчиком L- и K-излу
ния Nd^{140} и Pr^{140} f_L и f_K. Эти
фективности определялись по ф
мулам Бизи и Заппа [7] на ос
вании известных коэффициент
фотопоглощения X-излучения
аргоне [8] и геометрических ус
вий опыта.

Если между источником и око
ком счетчика существовал в
душный зазор, то вводилась
правка f' на поглощение X-
лучения в воздухе, которое д

излучения (Nd, Pr) было значительным. Значение экспериментально ределенной величины f'_L для L-излучения ($Nd^{140}+Pr^{140}$) составляло)% и очень хорошо согласовывалось с ее теоретической оценкой (19,2%). ля K-излучения Nd и Pr эта поправка была порядка 0,5%.

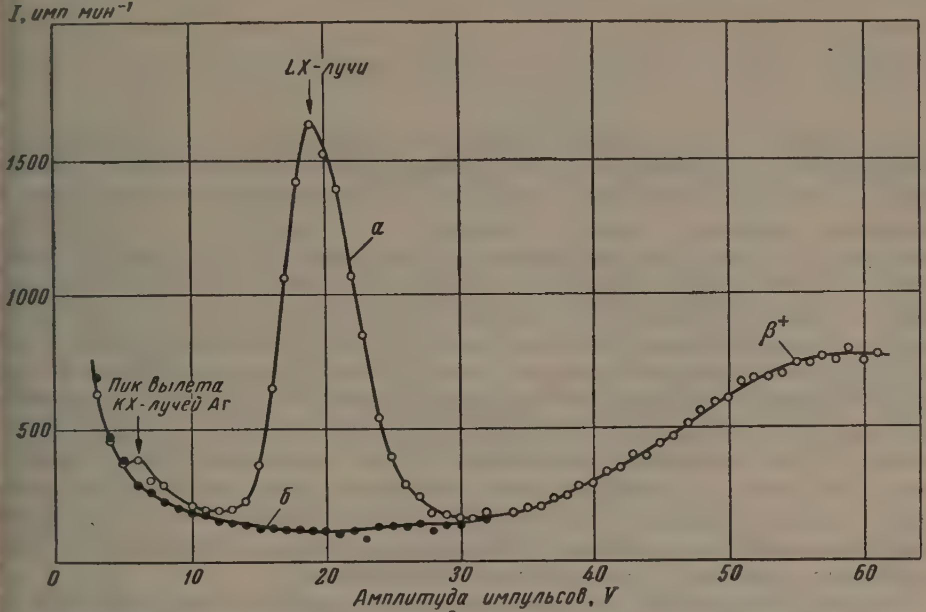


Рис. 1. Спектр импульсов рентгеновского L-излучения $Nd^{140}+Pr^{140}$, снятый на пропорциональном счетчике: *а* — без фильтра, *б* — через фильтр 26 мг см$^{-2}$

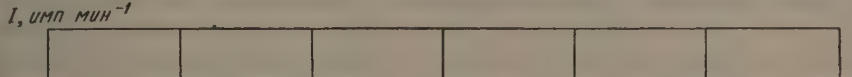


Рис. 2. Спектр импульсов K-излучения $Nd^{140}+Pr^{140}$, снятый на пропорциональном счетчике

Было проведено пять серий измерений отношения I_L/I_K для равновесного препарата $Nd^{140}+Pr^{140}$. Каждая из серий включала обычно 3÷7 измерений этого отношения. В табл. 2 приведены полученные нами усредненные значения отношений S_L/S_K и I_L/I_K. Последнее получилось равным ,13 с погрешностью, по нашей оценке, равной 25%.

Таблица 2

Значения экспериментально полученных отношений I_L/I_K и $I_K/I_{\beta+}$

S_L/S_K	f_L	$f_{L'}$	f_K	I_L/I_K	$2S_K/S_{\gamma\text{-}510}$	f'_K	$f_{\gamma\text{-}510}$	$I_K/I_{\beta+}$
$3{,}3\pm0{,}3$	$7{,}14\cdot10^{-3}$	0,80	$22{,}7\cdot10^{-5}$	$0{,}13\pm0{,}03$	$9{,}9\pm0{,}5$	0,622	0,132	$2{,}1\pm0$

Соотношение между интенсивностями рентгеновского K-излучения
β^+-излучения определялось при помощи сцинтилляционного спектр
метра. С верхней части кристалла NaJ(Tl), на котором проводились эт
измерения, снимали крышку защитного алюминиевого контейнера
поверхность кристалла покрывали полиэтиленовой пленкой толщин
4 мг и полуторамиллиграммовой алюминиевой фольгой. Источник пом
щали на фиксированном от поверхности кристалла расстоянии (6 см
а его излучение коллимировалось таким образом, что сечение пучка в сре
ней плоскости кристалла имело диаметр 2 см. При регистрации K-изл
чения вводилась поправка на так называемый escape-peak, обусловле
ный выходом X-излучения йода из кристалла. Согласно данным работ
Акселя [9],эта поправка при энергии 35 keV составляла 26%. Эффекти
ность кристалла к регистрируемому излучению определялась на основ
нии расчетной кривой, полученной методом Медера [10]. Эта крив
эффективности была проверена в широком интервале энергии при помо
проэталонированных 4π-счетчиком источников.

На рис. 3 приведена одна из экспериментальных кривых спектра K-
γ-излучения в области энергий до 650 keV. Кроме интенсивного пи
K-излучения, в этой области виден только пик в районе 500 keV, соотве
ствующий фотопику аннигиляционного излучения. На основании пл
щади этого пика определялась интенсивность испускаемых источник
позитронов. При ее определении, помимо эффективности регистрац
кристаллом γ-квантов этой энергии, учитывалось поглощение аннигил
ционного излучения в свинцовом фильтре толщиной 1700 мг см$^{-2}$, ра
полагаемом около источника.

Абсолютная интенсивность β^+-излучения измерялась также при п
мощи проградуированной счетной установки с торцовым счетчико
При измерении на ней позитроны могли отклоняться магнитным полем и
поглощаться достаточно толстым бериллиевым фильтром. Это позволял
учесть при определении $I_{\beta+}$ поправку на эффективность счетчика к L-
K-излучению.

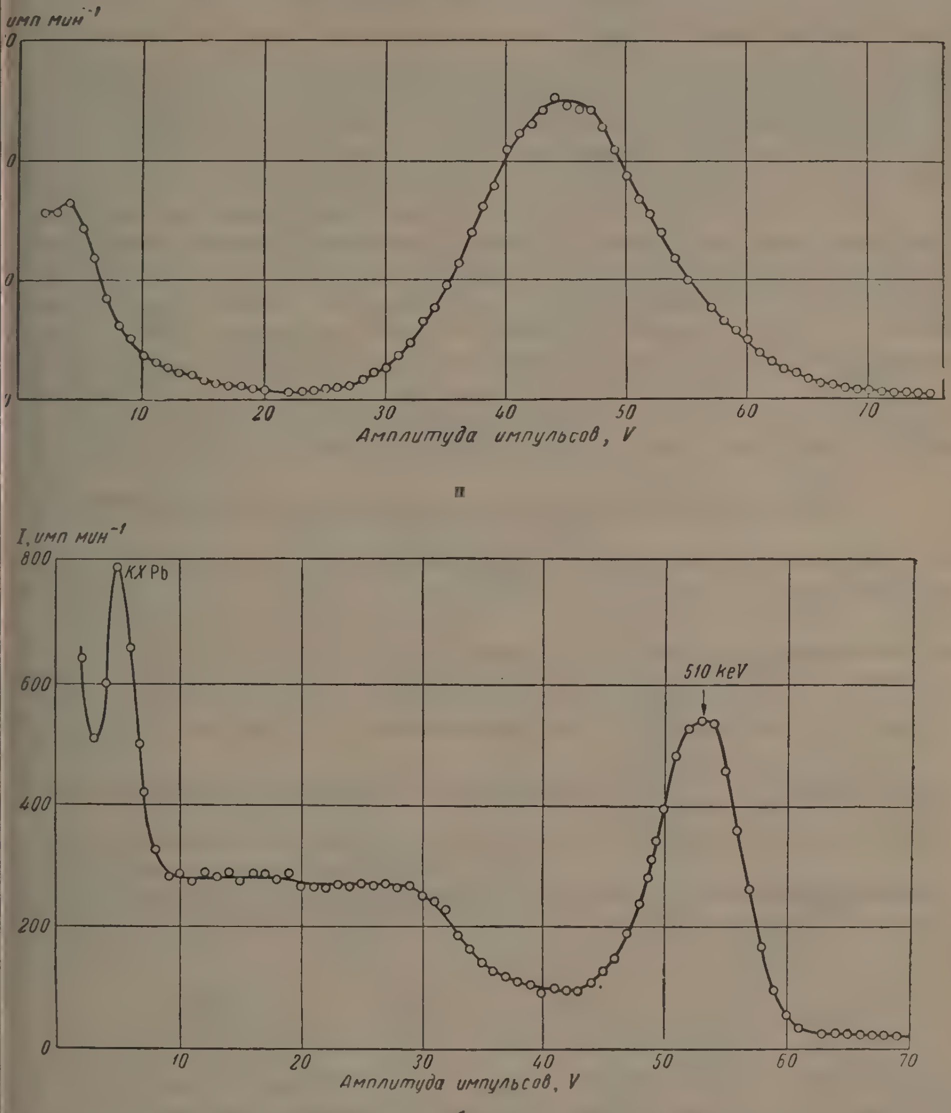
В результате измерения интенсивности сцинтилляционного излучени
и β^+-частиц для отношения $I_\beta/I_{\text{анн}}$ получено значение $2{,}04\pm0{,}10$. Сре
нее значение отношения $I_K/I_{\beta+}$ получилось у нас равным $2{,}1\pm0{,}$

Жесткая часть γ-спектра $Nd^{140} + Pr^{140}$ измерялась при помощи кр
сталла NaJ(Tl) 4 × 4 см. Так как энергия перехода $Pr^{140} \to Ce^{140}$ прев
шает 3 MeV, то можно было ожидать появления в спектре равновесно
препарата Nd^{140} многих линий γ-спектра La^{140}. У нас наблюдалась толь
линия с энергией около 1600 keV, соответствующая, очевидно, хоро
известному уровню 1596 keV ядра Ce^{140}. При определении ее абсолютн
интенсивности проводились в одинаковых условиях параллельные к
либровочные измерения с источником Na^{22}, для которого известно соотн
шение между интенсивностями β^+-излучения и γ-линии с энерги

1280 keV $\left(\frac{I_{\beta+}}{I_{\gamma\text{-}1280}} = 0{,}89\right)$ [11].

На рис. 4 приведены типичные кривые γ-спектра в области энерги
250÷2000 keV для источников $Nd^{140} + Pr^{140}$ и Na^{22}. При обработке резул
татов вводилась поправка на различную эффективность кристалла к γ-лу

и 1596 и 1280 keV [12] и учитывалось различие в поглощении этих вантов в свинцовых фильтрах, размещаемых вокруг источника. Средй результат из проведенных 12 измерений, выполненных с разными точниками и свинцовыми фильтрами различной толщины (5, 10 и 15 мм),



с. 3. Спектр излучения Nd^{140}+ Pr^{140}, снятый на сцинтилляционном спектрометре с кристаллом NaJ(Tl): *а* — *K*-излучение, *б* — аннигиляционное излучение

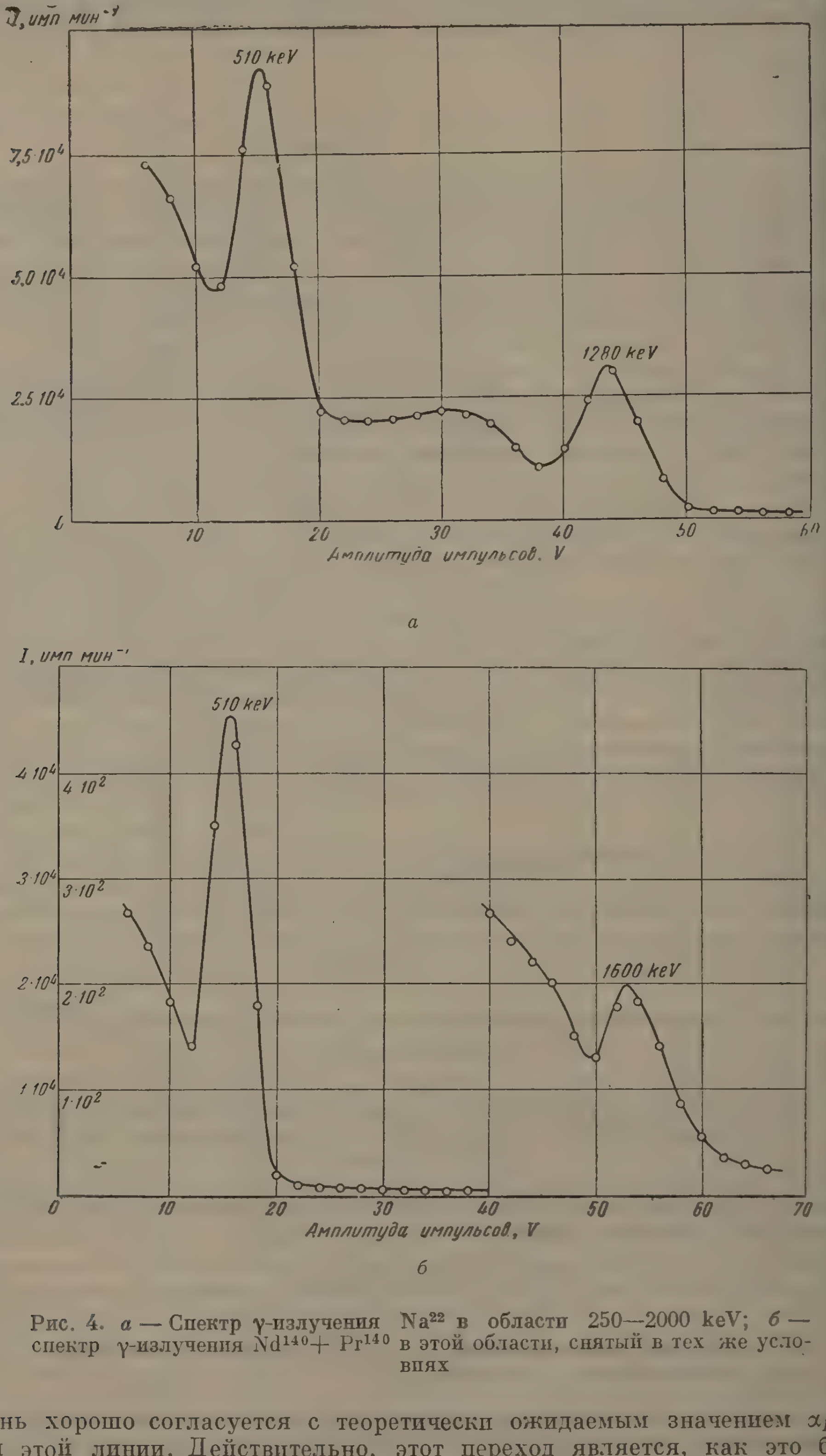
я отношения интенсивностей линий аннигиляционного излучения и нии 1596 оказался таким:

$$\frac{I_{\gamma\text{-}1600}}{I_{\gamma\text{-}510}} = (4{,}0 \pm 0.5)\cdot 10^{-3}.$$

Для отношения интенсивности этого излучения и β^+-излучения было лучено соответственно значение

$$\frac{I_{\gamma\text{-}1600}}{I_{\beta^+}} = (8{,}0 \pm 1{,}0)\cdot 10^{-3}.$$

Следует отметить, что коэффициент конверсии линии 1596 keV, котор
можно вычислить на основании наших данных и данных работы [5],



а

б

Рис. 4. *а* — Спектр γ-излучения Na^{22} в области 250—2000 keV; *б* — спектр γ-излучения $Nd^{140}+Pr^{140}$ в этой области, снятый в тех же условиях

очень хорошо согласуется с теоретически ожидаемым значением $\alpha_K +$
для этой линии. Действительно, этот переход является, как это бы
установлено (по-видимому, достаточно достоверно), чистым переход

ипа $E2$; поэтому α_{L+K} должно быть порядка $8\cdot10^{-4}$, т. е. примерно двое меньше экспериментально полученного нами значения

$$\alpha_{K+L}=\left(\frac{I_{e^-K+L}}{I_{\gamma\text{-}1596}}\right)=\frac{1{,}4\cdot10^{-5}}{8\cdot10^{-3}}=1{,}7\cdot10^{-3}\,{}^{*}$$

Интенсивность других, не наблюденных нами, более жестких линий пектр исследовался в области энергий до 3 MeV) не превышает, по нашей ценке, 10% от интенсивности линии 1596 keV. Наблюдение в этой области нергий, вообще говоря, было затруднено тем, что используемые источ- ики имели относительно небольшую активность (порядка 5 ÷ 10 μCu), фон одиночного сцинтилляционного спектрометра и при больших энер- иях регистрируемых импульсов был велик.

В области энергий, меньших 500 keV, трудно вести измерения ввиду нтенсивной комптоновской части спектра аннигиляционного излучения. ожно только сказать, что если более мягкие линии и существуют, то нтенсивность их невелика. Так, интенсивность линии 340 keV, известной з γ-спектра La^{140}, не превышает, по нашей оценке, 2% от интенсивности $^{+}$-излучения.

3. Таким образом, для интенсивностей X-, β^+-и γ-излучения равно- сного препарата $\mathrm{Nd}^{140}+\mathrm{Pr}^{140}$ нами были получены следующие соотно- ения:

$$I_L : I_K : I_{\beta^+} : I_{\gamma\text{-}510} : I_{\gamma\text{-}1596} = 0{,}27 : 2{,}1 : 1{,}0 : 2{,}0 : 8\cdot10^{-3}.$$

На основании этих соотношений можно пытаться сделать определен- ые заключения о схеме распада Nd^{140} и Pr^{140} и энергии перехода $\mathrm{d}^{140}\to\mathrm{Pr}^{140}$.

Так, например, используя полученное отношение интенсивности сум- арного K-излучения к интенсивности испускаемых позитронов $\frac{I_K}{I_{\beta^+}}=2{,}1\Big)$ и данные [2] о соотношении между интенсивностями рентге- овского излучения неодима и празеодима $\left(\frac{K_{\alpha_1\alpha_2}+K_{\beta_1}\,(\mathrm{Nd})}{K_{\alpha_1\alpha_2}+K_{\beta_1}\,(\mathrm{Pr})}=2{,}1\right)$ мож- о произвести расчет ожидаемых процентных соотношений между отдель- ыми ветвями распада для Nd^{140} и Pr^{140}.

Действительно, обозначая число K-захватов в Pr^{140} через x, имеем ледующее распределение для L-, K- и β^+-излучения этих двух изотопов:

	L	K	β^+
Nd^{140}	$1-2{,}1\,x$	$2{,}1\,x$	—
Pr^{140}	$0{,}134\,x$	x	$1-1{,}134\,x$

При этом мы использовали соотношение между числом L- и K-захватов учетом захватов с оболочки L_{II}) в ядре празеодима ($Z=59$), которое ледует для разрешенных переходов с большой энергией [13]. Это значе- ие равно 0,134.

Более точные расчеты с учетом эффектов экранирования и конечных азмеров ядра, проведенные в работах [14, 15], дают в пределах 2% то е значение этого отношения. Принимая во внимание измеренное нами кспериментальное отношение $I_K/I_{\beta^+}=2{,}1$ и значения среднего выхода луоресценции для Nd и Pr $\omega_K=0{,}89$, получаем $x=0{,}41$ и следующее аспределение между различными видами излучения Nd^{140} и Pr^{140}.

	L	K	β^+
Nd^{140}	14%	86%	—
Pr^{140}	5%	41%	54%

---

* Экспериментальное значение коэффициента конверсии, определенное для это- о же перехода на основании изучения схемы распада La^{140}, согласуется с его теоре- ическим значением [12].

Полученное распределение для Pr^{140} согласуется с ожидаемым д этого изотопа соотношением между ветвями электронного захвата и п зитронного распада. Действительно, при энергии $E_{\beta^+_{гр}} = 2{,}380$ MeV (э значение границы β^+-спектра, полученное при усреднении значени $E^+_{\beta_{гр}}$ отдельных авторов, приведенных в табл. 1, согласуется с наиб лее, по-видимому, точным, судя по указанной погрешности, определ нием $E_{гр}$ Pr^{140}, выполненным в самое последнее время авторами работы [для разрешенных переходов, каковым является переход $Pr^{140} \to Ce^{140}$ отношение K/β^+ должно быть равно 0,81 [15]. Из полученных же нам соотношений следует $K/\beta^+ = 0{,}76$.

Приведенное выше распределение интенсивностей не противоречи и измеренным величинам относительных интенсивностей L- и KX-изл чения $Nd + Pr^{140}$. Действительно, из [9] следует, что $(L/K)_{Nd^{140}} = 0{,}1$ Из измеренного суммарного отношения $I_L/I_K = 0{,}13$ следует, что

$$(L/K)_\Sigma = \left(\frac{I_L}{I_K}\right)_\Sigma \left(\frac{\omega_K}{\omega_L}\right)_\Sigma - (n_{KL})_\Sigma = \frac{0{,}13 \cdot 0{,}89}{0{,}11} - 0{,}87 = 0{,}18 \pm 0{,}40,$$

откуда

$$(L/K)_{Nd^{140}} = \frac{(L/K)_\Sigma \; (1 + p + (L/K)_{Pr^{140}}) - p\,(L/K)_{Pr^{140}}}{1 + (L/K)_{Pr^{140}} + p\,(L/K)_{Pr^{140}} - p\,(L/K)_{Pr^{140}}},$$

где p — доля распадов в Pr^{140}, приходящихся на электронный захва ($p = 0{,}46$), а $(L/K)_{Pr^{140}}$ можно принять равным 0,13. Тогда дл $(L/K)_{Nd^{140}}$ получается значение $0{,}20 \pm 0{,}40$, согласующееся в предела указанной погрешности с приведенным выше.

Если, не привлекая данных [2] о соотношении интенсивностей различ ных K-компонент излучения $Nd^{140} + Pr^{140}$, основываться только на по лученных нами значениях отношений I_K/I_{β^+} и I_L/I_K, то также можн вычислить распределение между отдельными ветвями распада для эти изотопов. Оно получается близким к приведенному выше. Несколько воз растает только доля L-захвата для Nd^{140} и увеличивается отношение $K/$ для Pr^{140}.

Однако получаемое из I_L/I_K отношение L/K, как это было показан выше, вычисляется в этом случае с очень большой погрешностью; поэтом нам представлялось более разумным идти указанным выше путем, те более, что погрешность используемых при этом данных [2] вряд ли могл быть велика.

Из полученного отношения $(L/K)_{Nd^{140}}$ получается, что энергия переход $Nd^{140} \to Pr^{140}$ не мала. Из формулы Маршака [16] следует, что она, по видимому, не меньше 200 keV. Напомним, что из эмпирической формул для атомных масс Леви [17] следует для энергии перехода $Nd^{140} \to Pr^{14}$ значение 330 keV, а из таблиц Камерона [18] — значение, превышающе 1 MeV. Правда, эти формулы только примерно в 85% случаев дают согла сие в пределах 250 keV с экспериментально измеренными энергиями рас пада и потому не могут рассматриваться как подтверждение полученно оценки энергии перехода $Nd^{140} \to Pr^{140}$.

Измеренная интенсивность жесткой линии 1596 keV также позволяе произвести некоторое уточнение схемы распада Pr^{140}. Если использовать приведенное выше значение отношения $(K/\beta^+)_{Pr^{140}} = 0{,}76$, то для интен сивности γ-линии 1596 keV получим значение $(4{,}3 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3} \frac{\gamma\text{-}1595}{\text{распад } Pr^{140}}$ т. е. что переходы на этот возбужденный уровень происходят тольк в 0,5% случаев от общего числа распадов Pr^{140}.

Так как эти переходы также разрешенные (известно, что уровен 1596 keV и основной уровень ядра Ce^{140} имеют, соответственно, кванто вые характеристики 2^+ и 0^+) и их энергия должна быть порядка 3400=

1600+1800 keV, то очевидно, что в основном при этом происходит элек-ронный распад. Действительно, согласно таблицам Зыряновой [15], ри $E_{\beta^+_{гр}}$ =1800 keV отношение K/β^+ для разрешенных переходов поряд-а 30. Соотношение между числом L- и K-захватов при переходе на воз-

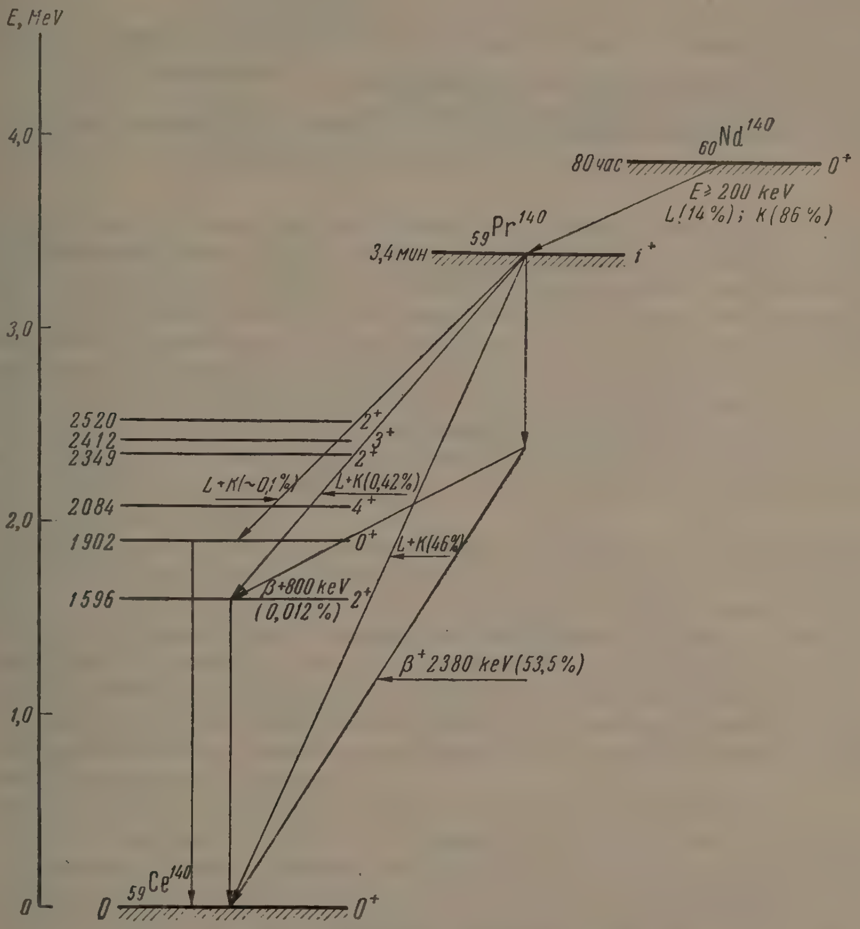

E, MeV
4,0
3,0
2,0
1,0
0
$_{60}Nd^{140}$
80 час
0+
E ≥ 200 keV
L(14%); K(86%)
$_{59}Pr^{140}$
3,4 мин
1+
2520
2412
2349
2084
1902
1596
2+
3+
2+
L+K(~0,1%)
L+K(0,42%)
4+
0+
L+K(46%)
β+800 keV
(0,012%)
2+
β+ 2380 keV (53,5%)
$_{59}Ce^{140}$
0
0+

Рис. 5. Схема распада Nd^{140} и Pr^{140}

ужденный уровень 1596 keV должно быть близко к теоретическому (при ольших энергиях перехода распада) значению 0,13. Все это учтено схеме распада, приведенной на рис. 5.

Цитированная литература

1. Wilkinson G., Hicks H., Phys., Pev., **75**, 1687 (1949).
2. Browne C., Rasmussen I., Surls P., Martin D., Phys. Rev., 85, 146 (1952).
3. Городинский Г., Мурин А., Покровский В., Преображенский Б., Докл. АН СССР, **111**, 405 (1957).
4. Громов К., Джелепов Б., Дмитриев А., Преображенский Б., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 153 (1958).
5. Джелепов Б., Учеваткин И., Шестопалова С., Материалы июньского совещания по нейтронно-дефицитным изотопам 1959 г. в г. Дубна.— ОИЯИ.
6. Григорьев О., Кузнецов Б., Шиманская Н., Ютландов И., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 850 (1958).
7. Bisi A., Zappa L., Nuovo cimento, **12**, 211 (1954).
8. Allen S., Tables in Handbook of Chemistry and Physics, P. 2235.— USA, Cleveland, Ohio, 1952; Зигбан К., Бета- и гамма-спектроскопия, стр. 783.— ИЛ, М., 1959.

9. Axel P., R. S. I., **25**, 391 (1954).
10. Maeder R., Muller R., Wintersteiger V., Helv. phys. acta, 3 (1954).
11. Kreger W., Phys. Rev., **96**, 1554 (1954).
12. Антоньева Н., Башилов А. и др., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1 (1958).
13. Rose M., Iackson I., Phys. Rev., **76**, 1540 (1949).
14. Brysk H., Rose M., Rev. Mod. Phys., **30**, 1169 (1958).
15. Зырянова Л. Н., Уникальные переходы. Монография.— Академизд (в печати)
16. Marshak R., Phys. Rev., **61**, 431 (1942).
17. Levy H., Phys. Rev., **106**, 1265 (1957).
18. Cameron D., Tables, 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. В. КОМАРОВ, А. Б. КУРЕПИН и А. М. ПОПОВА

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ (n, 2 n) В ЯДЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Как известно, угловые распределения продуктов реакции срыва и под- ата отличаются резко выраженной структурой, позволяющей получать едения о соотношении спинов и четностей состояний начального и ко- ного ядер, участвующих в реакции. Были получены тождественные очки зрения различных формализмов результаты по описанию угловых спределений продуктов указанных реакций [1]. Реакции срыва и под- ата заняли важное место в методах ядерной спектроскопии.

В то же время выяснилось, что кулоновское рассеяние продуктов этих акций приводит к заметным отклонениям от результатов исходных тео- й, не учитывающих влияние зарядов частиц, особенно в области реак- й на тяжелых ядрах.

В предлагаемой работе рассматривается реакция (n, $2n$) как реакция па подхвата. Ранее было показано, что в энергетических распределениях одуктов реакций с вылетом нескольких частиц, среди которых имеются а нейтрона, присутствуют узкие пики, обусловленные взаимодействием их нейтронов в конечном синглетном состоянии [2, 3]. При учете сильно- взаимодействия нейтронов с малой относительной энергией можно го- рить о возможности механизма подхвата, т. е. одновременного вылета ух взаимодействующих нейтронов в результате прямого взаимодействия дающего нейтрона с ядром.

Таким образом, применяя реакцию (n, $2n$) вместо реакций (p, d) и (d), можно надеяться получить данные об энергетических уровнях ер по формам кривых угловых распределений в районе средних и тя- лых ядер, а также небольших энергий, где кулоновские эффекты в обыч- х реакциях подхвата имеют большое значение и делают невозможными именение обычных реакций подхвата для определения характеристик ерных уровней *.

Дифференциальное эффективное сечение реакции ($n, 2n$) в предполо- нии одновременного вылета обоих нейтронов с относительной энер- ей между E_{nn} и $E_{nn}+dE_{nn}$ в результате прямого взаимодействия, ссчитанное в борновском приближении, как и в обычной теории сры- [4], имеет вид:

$$\frac{d\sigma}{dE_{nn}\,d\Omega_1 d\Omega_2} = \frac{1}{16\,\pi^2\hbar^2}\cdot\frac{\mu_{n0}\,M_n\,\mu_{2n}}{\mu_n^2}\,\frac{k_{2n}\,k_{nn}}{k_{n0}}\cdot[B(Q)]^2\cdot\left(\frac{V_0 A}{Z}\right)^2 \times$$

$$\times\left(|E_{\text{св}}| + \frac{\hbar^2}{2\mu_n}Z^2\right)^{-2}[j'(za) - gl(\varkappa a)\,je(za)]^2\,\frac{3\theta}{a}, \tag{1}$$

е

$$\mu_{n0} = \frac{M_n\,N_i}{M_i + M_n};\quad \mu_n = \frac{M_n\,M_f}{M_f + M_n};\quad \mu_{2n} = \frac{2M_n\,M_f}{M_f + 2M_n};$$

---

* На это обстоятельство внимание авторов было обращено В. Г. Неудачиным.

M_i и M_f — массы начального и конечного ядра; k_{n0}, k_{2n} и k_{nn} — вол вые векторы падающего нейтрона, центра масс двух вылетающих н тронов и их взаимного движения;

$$\frac{\hbar^2 k_{nn}^2}{M_n} = E - \frac{\hbar^2 k_{2n}^2}{2\mu_{2n}};\ \mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{2n} - \left(\frac{M_f}{M_f + M_n}\right) \mathbf{K}_{n0};\ \mathbf{Q} = \frac{\mathbf{K}_{2n}}{2} - \mathbf{K}_{n0};$$

E и $E_{\text{св}}$ — энергия в системе центра масс после столкновения и энер связи нейтрона в начальном ядре; $d\Omega_1$ и $d\Omega_2$ — элементы телесного у для векторов $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$; θ^2 — безразмерная приведенная ширина; l — ор тальный момент подхватываемого нейтрона; a — радиус взаимодейств

$$g_l(\varkappa a) = \frac{1}{r h_l^{(1)}(i\varkappa r)} \cdot \frac{d}{dr}\left(r h_l^{(1)}(i\varkappa r)\right)\Big|_{r=a}$$

—логарифмическая производная на границе ядра, выраженная через с рические функции Ханкеля первого рода;

$$\varkappa = (2\mu_n |E_{\text{св}}|)^{1/2}/\hbar;$$

функция $j_l(za)$ вводится так же, как и в работе [5].

Взаимодействие в конечном состоянии двух вылетающих в результа реакций нейтронов учитывается в интеграле

$$\int V_{nn} e^{i\vec{Q}\vec{\rho}} \varphi_{2n}(\vec{\rho})\, d\vec{\rho}$$

матричного элемента.

Здесь $\vec{\rho}$ — вектор между нейтронами в конечном состоянии; V_{nn} потенциал взаимодействия нейтронов в конечном состоянии; выбранн в виде потенциальной ямы глубины V_0 с радиусом $\rho_0 = 2{,}65\ f$. Радиальн часть волновой функции двух нейтронов φ_{2n} выбиралась так же, ка в работе [6].

В формуле (1) рассчитанный интеграл входит в виде:

$$B = \int_0^{\rho_0} \frac{\sin Q\rho}{Q} \sin k\rho\, d\rho.$$

Описываемое выражением (1) энергетическое распределение имеет узк максимум, обусловленный взаимодействием двух нейтронов в конечн синглетном состоянии в области $E_{nn} = 0 \div 160$ keV. Величина k слабо висит от взаимной энергии двух нейтронов и равна $11{,}04 \cdot 10^{12}$ см$^{-1}$.

Приводим значения A^2 для различных величин относительной энерг двух нейтронов E_{nn}:

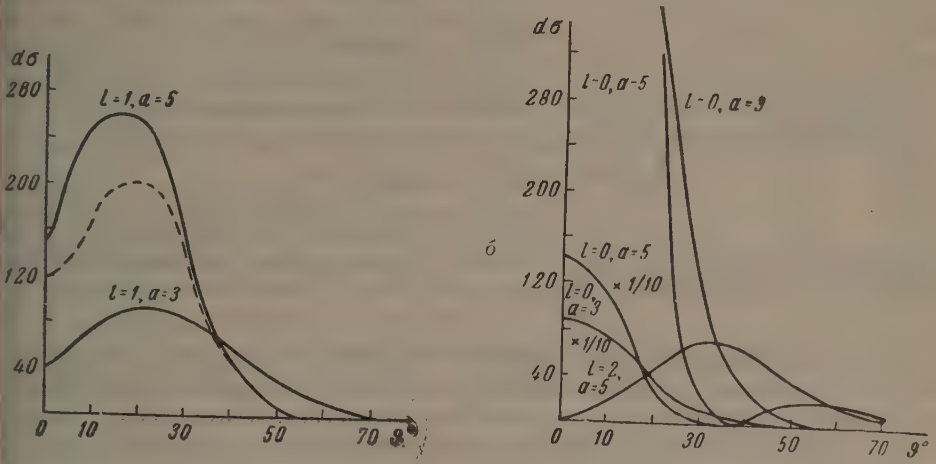
E_{nn}, MeV =	0,02;	0,04;	0,06;	0,08;	0,10;	0,12;	0,14;	0,16.
A^2, ед. 10^{-22} см^2 =	298;	237;	159;	139;	114;	97;	84;	60.

Угловое распределение центра масс двух нейтронов, вылетающих г углом ϑ в системе центра масс и остаточного ядра, мы получи интегрируя для каждого ϑ энергетическое распределение по узкой ласти E_{nn} от 0 до 160 keV.

Сравнивая абсолютные величины сечений для перехода на разные ур ни конечного ядра, можно определить относительные значения приведе ных ширин.

В качестве примера применения приведенного метода расчета постр ны угловые распределения для центра масс двух вылетающих нейтрон из реакции $(n, 2n)$ на Be^9 при энергии падающих нейтронов 14 Ме для возбужденного состояния ядра Be^8 2,9 MeV.

На рис. 1,*а* приведены угловые распределения для орбитальн момента похватываемого нейтрона, равного единице. Этот случай со тствует опыту, так как нейтрон подхватывается, вероятно, с p-оболочки ^{9}. Из рисунка видно, что угловое распределение заметно зависит от диуса взаимодействия a. Так как конечное состояние двух нейтронов связанное, максимум углового распределения несколько отличен от тлеровской кривой (пунктирная кривая на рис. 1,a для вылета связан-



іс. 1. Угловое распределение центра масс двух взаимодействующих нейтронов из акции Be^9 (n, $2n$) Be^8, приводящей на уровень Be^8 2,9 MeV при энергии падающих йтронов 14 MeV: a — l = 1; пунктирная кривая рассчитана по теории Батлера [1]; $б$ — $l = 0$ и 2

ого состояния бинейтрона). Угловые распределения для $l = 0$ и 2 ис. 1,$б$) значительно отличаются от кривых рис. 1,a. Сравнение крих a и $б$ показывает, что момент подхватываемого нейтрона может быть ределен из экспериментальных угловых распределений при сравнении с рассчитанными так же, как это делается при применении обычных тлеровских кривых.

Учет взаимодействия двух нейтронов в конечном состоянии слабо кажает форму обычной батлеровской кривой (рис. 1,a), особенно при льших углах. Поэтому угловая зависимость для реакции Pb^{208} (n, $2n$)Pb^{207} ри энергии возбуждения Pb^{207} в 1,63 MeV рассчитывалась по аналогичй с формулой Батлера части нашей формулы. Радиус взаимодействия ят в формуле равным $1{,}4 \cdot 10^{-13}\ A^{1/3}$ см. Орбитальный момент $l = 6$ данном случае определяется однозначно, так как уровни Pb^{208} и Pb^{207} рошо изучены и их спины равны, соответственно, 0^+ и $13/2^+$. Ближайшие исследуемому уровни Pb^{207} (0,89 и 2,34 MeV) отстоят достаточно далеко, угловое распределение для них определяется орбитальными моментами ругой четности.

Расчетная кривая приведена на рис. 2. Максимум распределения лежит ри достаточно большом угле, что удобно для экспериментальных измений. Величина эффективного сечения в максимуме на порядок мень-, чем величина сечения в максимуме углового распределения для = 1.

Специальных исследований с целью выявить отмеченные особенности угловых распределениях нейтронов из реакции (n, $2n$) проделано не ло. Экспериментально почти невозможно непосредственно получить спределения суммарного вектора импульсов двух нейтронов, за исклюнием отдельных случаев, например реакции Be^9 (n, $2n$) Be^8. Однако ожно исследовать энергетические распределения вылетающих нейтров. Пик в этих распределениях, обусловленный взаимодействием двух йтронов при малых относительных энергиях, должен лежать для беснечно тяжелого ядра при E_n, равной половине максимальной энергии нейтрона из реакции (n, $2n$), а для конечного ядра — при энергии $\frac{1}{2}$. от максимальной.

Следует отметить, что существует возможность ошибочного опреде ния энергетических состояний ядер по пикам в энергетических распре лениях неупруго рассеянных нейтрон так как эти пики могут быть обусл лены процессом (n, $2n$) с одновременн вылетом в одном направлении двух не ронов, а не процессом (n, n').

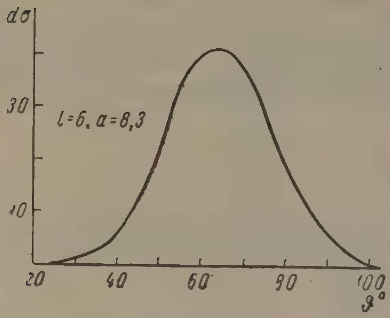


Рис. 2. Угловое распределение центра м двух взаимодействующих нейтронов из реакц Pb^{208} (n, $2n$) Pb^{207}, приводящей на урове 1,63 MeV при энергии падающих нейтро 14 MeV, в произвольных единицах

В спектрах неупруго рассеянных нейтронов, снятых под разными угл ми по отношению к направлению падающих нейтронов, присутству нейтроны, образованные в результате исследуемого процесса в реакц (n, $2n$), статистических процессов в реакции (n, $2n$), каскадного процес в реакции (n, $2n$), процесса (n, n') и, наконец, сопутствующих реакци например (n, pn). Возможно, подавляющее большинство нейтронов спектрах обязано своим происхождением перечисленным конкурирующ механизмам. Несмотря на это, эффект одновременного прямого выле двух нейтронов в одном направлении можно зарегистрировать, так к в этом случае нейтроны будут сконцентрированы в узкой (порядка сот килоэлектроновольт) области энергий, соответствующей определенно состоянию конечного ядра.

Экспериментальная задача состоит в снятии угловой зависимости д указанной узкой области энергий нейтронного спектра, соответствующ исследуемому состоянию ядра $A - 1$ для реакции A (n, $2n$) $A - 1$. В эт случае можно ожидать типичные угловые зависимости, подобные при денным на рис. 1—2, позволяющие определять характеристики исследу мых уровней или групп близко расположенных уровней, если применя мая экспериментальная методика не обладает требуемой разрешающ способностью.

Экспериментальные трудности поставленной задачи окупаются в можностью выяснения механизма реакций (n, $2n$) и определения характ ристик состояний средних и тяжелых ядер, где неприменимы реакц обычного подхвата, а также уточнения состояний легких ядер. Особенн интерес представляет определение характеристик активных ядер, не по дающихся другим способам исследования, а также исследование втор возбужденных уровней четно-четных ядер с целью ответа на вопрос об расщеплении на ряд состояний с различными моментами.

Научно-исследовательский институт
ядерной физики
Московского гос. университета им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Ситенко А. Г. Успехи физ. наук, **67**, 377 (1959).
2. Комаров В. В., Попова А. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **38**, вып. 1 (196
3. Комаров В. В., Попова А. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **38**, 1559 (196
4. Gerjuoy E., Phys. Rev., **91**, 645 (1953).
5. Курепин А. Б., Неудачин В. Г., Ж. эксперим. и теор. физ., **36**, 1725 (195
6. Комаров В. В., Попова А. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **36**, 1574 (195

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. С. ВАСИЛЬЕВ, В. В. КОМАРОВ и А. М. ПОПОВА

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ЯДРА Be^8 В РЕАКЦИИ РАСПАДА ЯДРА C^{12} НА ТРИ α-ЧАСТИЦЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОТОНОВ И НЕЙТРОНОВ

Нами исследовалась реакция распада $C^{12} \to 3\alpha$ под действием нейтроов с энергией от 8,5 до 19 MeV [1] и протонов с энергией от 15 до 30 MeV [2] с целью выяснения ее механизма.

Так как при такого рода распаде существует возможность образоваия промежуточного ядра Be^8 в каскаде

$$C^{12} \to Be^8 + \alpha \to 3\alpha,$$

также резонансного взаимодействия двух α-частиц в конечном состояии [3], то возникает интерес выяснить проявление указанных эффектов попытаться решить вопрос о существовании широкого уровня ядра Be^8 центром при 11,7 MeV и уровней, расположенных между 3 и 11 MeV, уществование которых остается до сих пор спорным [4].

Распад C^{12} $(n, n3\alpha)$ наблюдался в виде трехлучевых, а C^{12} $(p, p'\,3\alpha)$ — виде пятилучевых звезд в фотоэмульсиях, облучаемых нейтронами и ротонами различных энергий, которые получились на 72-см циклотроне ИИЯФ МГУ и 120-см фазотроне НИИЯФ МГУ.

Расчет звезд позволял получить сведения об энергиях и пространстенных распределениях частиц, участвующих в распадах, а также об энериях возбуждения промежуточных ядер, в том числе Be^8. Способ расчета везд хорошо известен из многих работ. Методика облучения нуклонами азной энергии на фазотроне описана в работе [5].

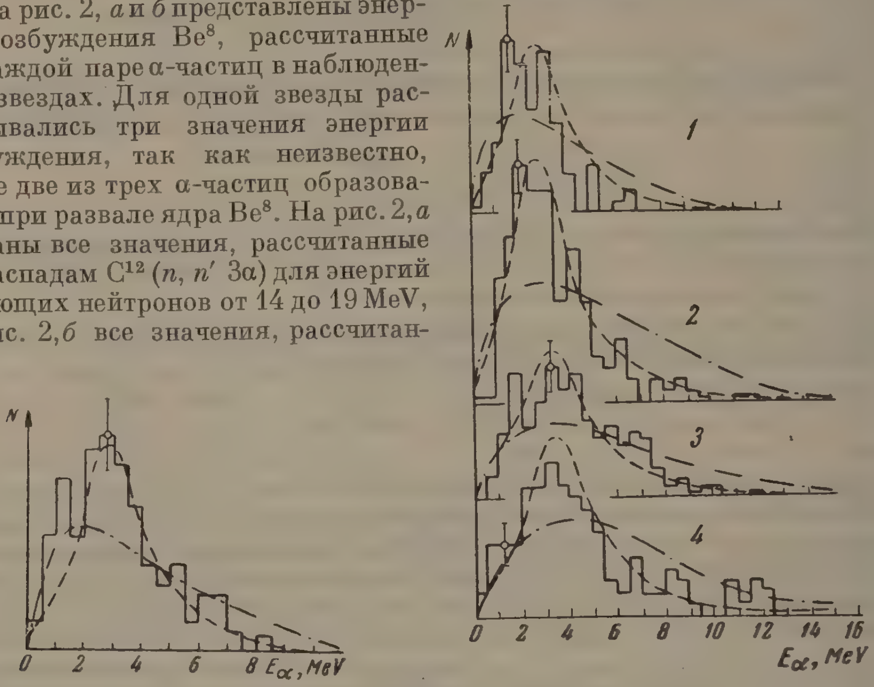
На рис. 1, *а* и *б* представлены энергетические распределения α-частиц системе центра масс ядра C^{13} из распада C^{12} $(n, n'\,3\alpha)$ для одной группы нергий падающих нейтронов и α-частиц в системе центра масс ядра N^{13} из распада C^{12} $(p, p'\,3\alpha)$ для четырех групп энергий падающих проонов.

Отметим, что, несмотря на изменение энергии падающих нуклонов т 14 до 30 MeV, максимум в энергетических распределениях α-частиц очти не смещается в сторону больших энергий, оставаясь при значении ~ 3 MeV. Если бы реакция протекала одновременным четырехчастичным аспадом без взаимодействия продуктов в конечном состоянии, то сдвиг аксимума составлял бы ~ 3 MeV, и экспериментальные гистограммы аходились бы в согласии с кривыми, рассчитанными в предположении етырехчастичного распада (штрих-пунктир). Согласие этих кривых с истограммами значительно хуже, чем кривых (пунктир), рассчитанных предположении сильного взаимодействия α-частиц распада на уровень дра Be^8 с энергией 2,9 MeV и шириной 3 MeV. Этот факт, а также неподижность максимума распределения свидетельствует о проявлении эффека взаимодействия α-частиц в конечном состоянии и о большой вероятости образования в реакции распада ядра C^{12} промежуточного ядра Be^8 а первом возбужденном уровне с энергией 2,9 MeV. Пунктирная кривая рассчитывалась на основе теоремы Чью — Брюкнера — Харта [6] п формуле:

$$\frac{d\sigma}{dE_\alpha} \sim \rho(E_\alpha)\,\Psi_0(E_\alpha),$$

где $\rho(E_\alpha)$ — плотность энергетических состояний, а $\Psi_0(E_\alpha)$ — функци относительного движения резонансно рассеивающихся α-частиц.

На рис. 2, *а* и *б* представлены энергии возбуждения Be^8, рассчитанные по каждой паре α-частиц в наблюденных звездах. Для одной звезды рассчитывались три значения энергии возбуждения, так как неизвестно, какие две из трех α-частиц образовались при развале ядра Be^8. На рис. 2,*а* собраны все значения, рассчитанные по распадам $C^{12}(n, n'\ 3\alpha)$ для энергий падающих нейтронов от 14 до 19 MeV, на рис. 2,*б* все значения, рассчитанные по распадам $C^{12}(p, p'\ 3\alpha)$ для энергий протонов от 15 до 30 MeV На фоне многочисленных статистически распределенных ложных зна чений энергии возбуждения возвышаются пики, соответствующие хорош известным значениям энергии уровней Be^8 — основного и первого возбуж денного при 3 MeV. Кроме того, над статистической кривой (пунктир) построенной в предположении одновременного распада $C^{12} \rightarrow 3\alpha$, вызван ного неупругим рассеянием нуклонов на углероде, группируются значе ния при 4÷5; 8÷9 и 11÷12 MeV.



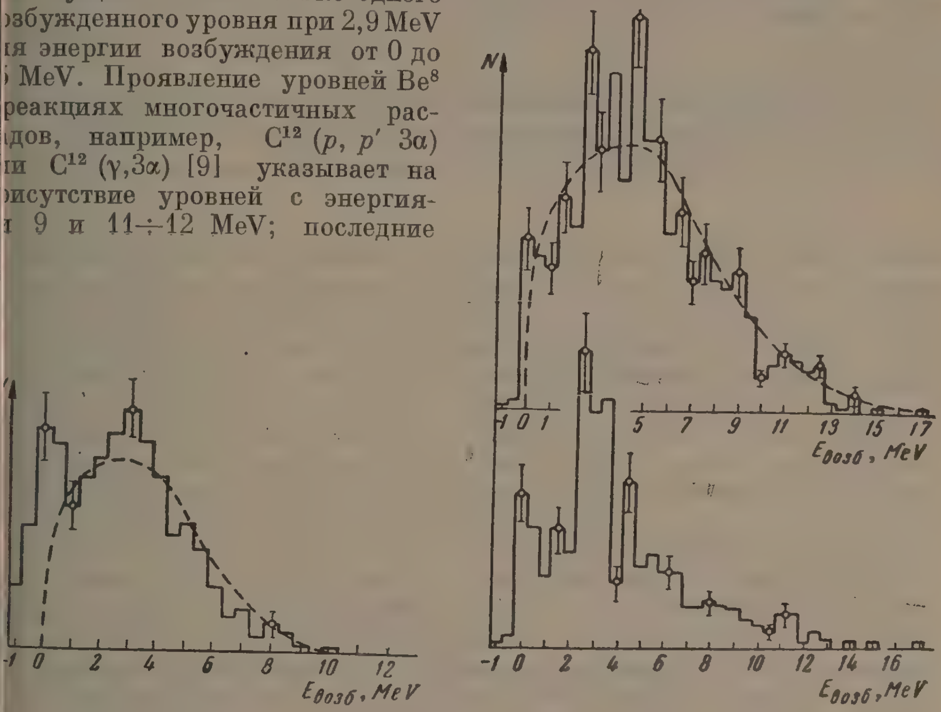
а *б*

Рис. 1. Энергетические распределения α-частиц в системе центра масс ядра C^{13} из распада $C^{12}(n, n'\ 3\alpha)$ для энергий падающих нейтронов 14—19 MeV (*а*) и α-частиц в системе центра масс ядра N^{13} из распада $C^{12}(p, p'\ 3\alpha)$ для энергий падающих протонов 15 ÷ 20 (*1*), 21÷23 (*2*), 24÷÷26 (*3*) и 27÷30 (*4*) MeV. Пунктирная кривая рассчитана в предположении резонансного взаимодействия α-частиц при $E_p = 3$ MeV, $\Gamma = 3$MeV при одновременном распаде на четыре частицы; штрих-пунктирная — без учета этого взаимодействия

Если предположить, что распад через основной и 2,9 MeV уровни Be как и существование последних, наблюденных многими исследователям не вызывает сомнений, то можно уменьшить статистический фон ложны значений на верхней гистограмме рис. 2,*б*, исключив из нее второе и треть значения для каждой звезды, в которой первое значение равн 0,0±0,5 или 3,0 ± 1,0 MeV. Результат такого исключения представле на нижней гистограмме рис. 2,*б*. Видно, что при этом не получилось за метного выделения каких-нибудь уровней свыше 4 MeV. Следует помнить то выделению слабо проявившихся уровней препятствует большое коли- ество ложных значений, вызванных многообразием видов распада.

Общий вид экспериментальной гистограммы, приведенной на рис. 2,*а*, аходится в согласии с данными предыдущих исследователей [7].

Если сравнить большое количество экспериментальных данных по нергетическим состояниям ядра Be^8, то станет ясно, что надежно установ- ено существование только одного озбужденного уровня при 2,9 MeV ля энергии возбуждения от 0 до MeV. Проявление уровней Be^8 реакциях многочастичных рас- адов, например, C^{12} (p, p' 3α) ли C^{12} (γ,3α) [9] указывает на рисутствие уровней с энергия- и 9 и 11÷12 MeV; последние ачения относят обычно к широкому уровню с центром при 11,7 MeV. аши данные указывают на то обстоятельство, что если состоя- ия 8÷9 и 11÷12 MeV и проявляются, то они вряд ли составляют одно ирокое состояние. Несмотря на достаточную энергию падающих нуклонов, овень 11,7 MeV проявился крайне слабо в сравнении с первым воз- жденным уровнем. В звездах, образованных протонами с энергией от 26 30 MeV, вероятность распада через этот уровень составляет $^1/_{10}$ от рас- дов через первый возбужденный уровень. Это можно объяснить, если есть, что энергия, необходимая для распада C^{12} → 3α, составляет 8 MeV.



а *б*

с. 2. Энергия возбуждения ядра Be^8 из распада C^{12} (n, n' 3α) при E_n = 14 ÷ 19 MeV) и из распада C^{12} (p, p' 3α) при E_p = 15 ÷ 30 MeV (*б*). Кривые рассчитаны в предположении одновременного распада

В заключение укажем, что наши данные (рис. 1) свидетельствуют возможности протекания реакции распада C^{12} на три α-частицы одновре- нным распадом с сильным резонансным взаимодействием частиц в ко- чном состоянии. В этом случае время жизни ядра Be^8 близко к ядер- му.

Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Васильев С. С., Комаров В. В., Попова А. М., Ж. эксперим. теор. физ., **33**, 1321 (1957).
2. Васильев С. С., Комаров В. В., Кошеляев Г. В., Попов А. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **37**, 1460 (1959).
3. Комаров В. В., Попова А. М., Тезисы докладов X Ежегодного совещани по ядерной спектроскопии в Москве, стр. 30.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1960 Ж. эксперим. и теор. физ, **38**, 1559(1960).
4. Ajzenberg-Selove F., Lauritsen T., Nucl. Phys., **12**, 1 (1959)
5. Васильев С. С., Комаров В. В., Кошеляев Г. В., Попов А. М., Приборы и техн. эксперим., № 1 (1961).
6. Brueckner K., Phys. Rev., **82**, 597 (1951).
7. Frye G. M., Rosen L., Stewart L., Phys. Rev., **99**, 1375 (1955).
8. Need J., Phys. Rev., **99**, 1356 (1955).
9. Glättli H., Loepfe E., Stoll P., Helv. phys. acta, **28**, 366 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. В. КОМАРОВ и А. М. ПОПОВА

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ С ВЫЛЕТОМ НЕСКОЛЬКИХ ЧАСТИЦ

Энергетические распределения продуктов реакций с вылетом несколь- частиц при средних энергиях падающих частиц, как правило, имеют жную форму, которую невозможно объяснить ни прямым распадом тавного ядра, ни проявлением промежуточных ядер в процессе распа- Во многих спектрах наблюдаются максимумы, высота и форма кото- зависят от направления вылета исследуемого продукта.

Объяснить форму этих спектров возможно, если учесть взаимодействие дуктов реакции в конечном состоянии. Впервые вопрос о взаимодейст- продуктов реакции при высоких энергиях был рассмотрен Мигдалом 950 г. [1] и позднее рядом авторов [2, 3].

В настоящей работе предлагается способ исследования энергетических пределений продуктов реакции с вылетом нескольких частиц при дних энергиях, заключающийся в том, что взаимодействие между ча- цами с малым относительным импульсом учитывается точно, параметры го взаимодействия берутся из результатов экспериментов по рассеянию сматриваемых частиц; взаимодействие между парой частиц с малым от- ительным импульсом и остальными частицами рассматривается в бор- вском приближении. Использование борновского приближения при ль низких энергиях, строго говоря, не является обоснованным. Однако приближение с успехом применялось в этой области энергий для объяс- ния угловых и энергетических распределений в реакциях стрипинга , весьма близких к исследуемому процессу. Поэтому можно ожидать, и в рассматриваемом случае использование борновского приближения я взаимодействия пары частиц с малым относительным импульсом ретьей частицей даст близкие к действительным угловые и энергетиче- ие распределения.

Наибольший интерес представляет исследование энергетических рас- еделений продуктов реакций с вылетом трех частиц, когда возможно имодействие в конечном состоянии каждой пары частиц. Тогда для новременного учета взаимодействия всех пар частиц с малым относитель- м импульсом волновая функция $\Psi(t)$ должна подчиняться уравнению рёдингера для данной задачи,

$$i\hbar\,\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t}=(T+V_{12}+V_{23}+V_{31})\,\Psi(t),$$

$$V_{ij}=U_{ij}+\alpha_{ij}v_{ij},$$

е v_{ij} — взаимодействие между частицами в конечном состоянии; эффициенты α_{ij} суть плавные функции импульсов — такие, что

$$\alpha_{ij}=1\quad\text{при}\quad|\mathbf{p}_i-\mathbf{p}_j|\leqslant B$$

$$\alpha_{ij}=0\quad\text{при}\quad|\mathbf{p}_i-\mathbf{p}_j|\geqslant B$$

(B — величина относительного импульса двух частиц, соответствующ энергии взаимодействия этих частиц). Наиболее удобно выбрать коэф циенты α_{ij} в виде

$$\alpha_{ij} = e^{-[a\,|\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j|]^2}.$$

Очевидно, что взаимодействием между частицами можно пренебре если их относительный импульс значительно превышает B. Тогда ве диапазон возможных энергий исследуемой частицы можно разбить области:

а) где существенно взаимодействие частиц 1 и 3 в конечном состоян ($\alpha_{13} = 1$, $\alpha_{12} = \alpha_{23} = 0$);

б) где существенно взаимодействие частиц 1 и 2 в конечном состоян ($\alpha_{12} = 1$, $\alpha_{13} = \alpha_{23} = 0$);

в) где существенно взаимодействие частиц 2 и 3 в конечном состоян ($\alpha_{23} = 1$, $\alpha_{12} = \alpha_{31} = 0$);

г) где парными взаимодействиями можно пренебречь (относительн импульс любой пары частиц значительно отличается от B) ($\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 0$).

В борновском приближении матричный элемент перехода с учетом вза модействия каждой пары частиц в конечном состоянии будет иметь ви

$$H \approx \langle \Psi_{123} A [(1-\alpha_{12}) V_{12} + (1-\alpha_{23}) V_{23} + (1-\alpha_{31}) V_{31}] \Phi_{123} \rangle,$$

где Ψ_{123} и Φ_{123} — волновые функции конечного и начального состояни Ψ_{123} определяется для каждой области энергии исследуемой части («а», «б», «в», «г») в зависимости от величины относительного импуль между частицами.

Описанным способом были исследованы энергетические распределен ядер He^3 из реакций $d + T \to He^3 + n + n$ под углами 25 и 75° в систе центра масс для энергии падающих дейтонов ~ 12 MeV. В расчете учит валось потенциальное рассеяние двух нейтронов в синглетном состо нии [5]. Константа нейтрон-нейтронного взаимодействия принимала равной 70 keV. На рис. 1 представлены экспериментально полученные работе [6] энергетические распределен ядер He^3 и кривые, рассчитанные с у том взаимодействия нейтронов в коне ном состоянии и без учета этого взаим действия. Очевидно, учет рассеяния о разующихся в реакции нейтронов об ясняет положение и форму максимум в спектрах ядер He^3. Из-за больш неточности экспериментальных данн получить константу нейтрон-нейтро ного взаимодействия из сравнения э периментально полученной и теорет ческой кривой в данном случае бы невозможно.

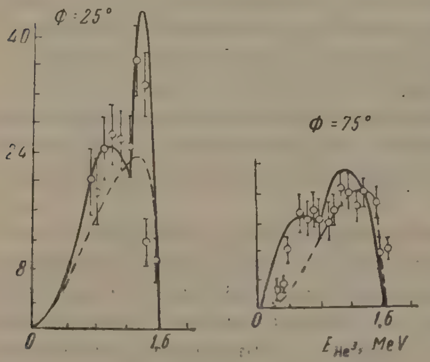


Рис. 1. Энергетические распределения ядер He^3 из реакции $d + T \to He^3 + n + n$ в системе центра масс. Точки — экспериментальные данные [6]; сплошная кривая рассчитана с учетом взаимодействия нейтронов в конечном состоянии, пунктирная — без учета этого взаимодействия

Предложенным методом были ра считаны также энергетические распр деления нейтронов из реакции $p + d \to p + p + n$ под углами 0 и 18 в системе центра масс по отношению направлению падающего протона д полной энергии реакции ~ 4 MeV; с получены экспериментально в рабо ответствующие результаты были [7] (рис. 2 и 3).

Спектр нейтронов под 0° был рассчитан в работе [8] с учетом взаим действия двух протонов в конечном состоянии (рис. 2). Как видно

унка, объяснено только положение максимума у верхней границы спект-
.

В настоящем расчете учитывалось потенциальное рассеяние каждой
ы нуклонов, образующихся в реакции [9]; полученные кривые пока-
ы на рис. 2 и 3.

Рассчитанный спектр нейтронов, вылетающих под 0°, так же как и
ученный экспериментально, имеет два максимума. Положение и форма

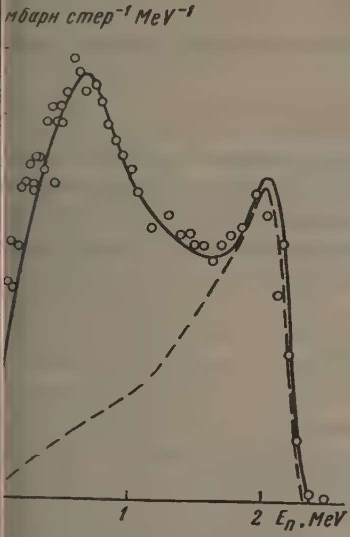


Рис. 2

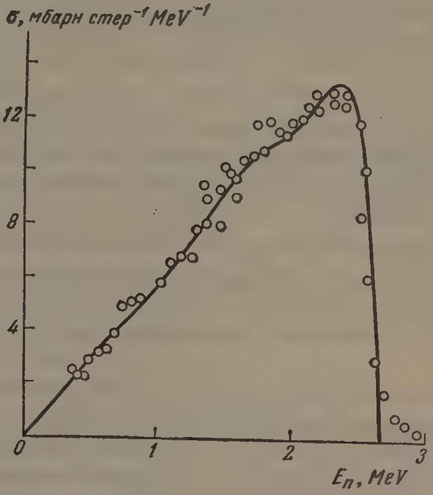


Рис. 3

2. Спектр нейтронов, образовавшихся в системе центра масс под углом 0° в
ции $p + d \to p + p + n$, для полной энергии реакции ~ 4 MeV. Точки — экс-
ментальные данные [7]. Сплошная кривая рассчитана в настоящей работе, пунктирная — в работе [8]

3. Спектр нейтронов, образовавшихся в системе центра масс под углом 180°
акции $p + d \to p + p + n$, для полной энергии реакций ~ 4 MeV. Точки — экспериментальные данные [7]. Кривая рассчитана в настоящей работе

симума при энергии нейтронов ~ 0,7 MeV, как показал расчет, опре-
ется взаимодействием нейтрона с протоном в конечном состоянии
малом их относительном импульсе. Максимум в спектре нейтронов
рхней границы обусловлен взаимодействием двух протонов с малым
сительным импульсом. Величина сечения реакции $p + d$ в области
симума при E_n порядка 0,7 MeV больше величины сечения в области
симума у верхней границы нейтронного спектра, что можно объяснить
шей вероятностью процесса подхвата падающим протоном нейтрона
ейтона и вылетом их вперед. Форма спектра нейтронов, вылетающих
углом 180° по отношению к направлению падающих протонов, как по-
л расчет, в основном определяется взаимодействием протонов с ма-
относительным импульсом, что соответствует наиболее вероятному
цессу подхвата протона падающим протоном с вылетом их вперед и
том нейтрона назад. Отношение площадей под экспериментальными
ами $\frac{d\sigma}{d\Omega}(180^\circ) \Big/ \frac{d\sigma}{d\Omega}(0^\circ) = 1{,}8 \pm 0{,}3$, а отношение площадей под соответ-
ющими теоретическими кривыми $\frac{d\sigma}{d\Omega}(180^\circ) \Big/ \frac{d\sigma}{d\Omega}(0^\circ) = 1{,}75$. Этот факт
етельствует о возможности описания угловых распределений про-
ов реакции с вылетом нескольких частиц при использовании ука-
ого метода расчета.

следствие изотопической инвариантности следует ожидать, что спектр
онов, вылетающих под 0° по отношению к направлению падающих

нейтронов в системе центра масс из реакции $n + d \to n + n + p$ при эн
гии падающих нейтронов ~ 10 MeV, будет иметь такие же два максиму
как и соответствующий спектр нейтронов из реакции $p + d \to p + p$ -
Первый максимум при энергии протонов $\sim 0{,}7$ MeV должен соответст
вать взаимодействию нейтрона с протоном при малом их относитель
импульсе, второй у верхней границы спектра должен соответство
взаимодействию двух нейтронов с малым относительным импульсом. О
ко большой интерес представляет экспериментальное исследование сп
ра протонов под 0° из реакции $n + d \to n + n' + p$, так как теорети
ская его обработка приведенным выше методом позволит получить дл
рассеяния нейтрона на нейтроне.

Методом, изложенным в настоящей работе и в работах [5, 9, 10], м
но проанализировать спектры продуктов реакций: $d + d$; $d + T$; d -
$T + T$, и других подобных реакций с целью выяснения роли взаимо
ствия продуктов этих реакций и возможности существования возбуж
ных состояний некоторых легких ядер, например, He^4, He^5 и Li^5, про
ляющихся как резонансное взаимодействие в конечном состоянии прод
тов реакций с вылетом нескольких частиц.

Научно-исследовательский институт
ядерной физики
Московского гос. университета им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Мигдал А. Б., Ж. эксперим. и теор. физ., **28**, 3 (1955).
2. Brueckner K., Phys. Rev., **82**, 595 (1951).
3. Watson K. M., Phys. Rev., **88**, 1163 (1952).
4. Ситенко А. Г., Успехи физ. наук, вып. 3, 577 (1958).
5. Комаров В. В., Попова А. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **38**, 253 (1
6. Brolley J. E., Hall W. S. Jr, Rosen L., Stewart H., P Rev., **109**, 1277 (1958).
7. Власов А. Н., Калинин С. П., Рыбаков Б. В., Сидор В. А., Ж. эксперим. и теор. физ., **38**, вып. 6, 1773 (1960).
8. Heckrotte W., McGregor M., Phys. Rev., **111**, 593 (1958).
9. Комаров В. В., Попова А. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **38**. (1960).
10. Комаров В. В., Попова А. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **36**, (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. Г. АФАНАСЬЕВ

МАГНИТНЫЙ СПЕКТРОМЕТР С ДВОЙНОЙ ФОКУСИРОВКОЙ

Введение

Для многих проблем ядерной физики весьма существенно применение ктрометров, которые наряду с высокой разрешающей способностью ладали бы большой светосилой. Увеличение светосилы достигается приборах с двойной фокусировкой.

Двойная фокусировка может быть достигнута в спектрометрах с одно-дным полем путем использования для фокусировки полей рассеяния границах магнита [1]. Существенным преимуществом таких приборов яется возможность использования метода ядерного резонанса для ерения и стабилизации магнитного поля.

По опубликованным данным [2—4], известны три спектрометра этого ла. Первые два из них [2, 3] имеют прямолинейные границы и поэтому могут обеспечивать хорошую фокусировку в большом телесном угле. ектрометр Креве [4] имеет криволинейные границы, метод построения орых обеспечивает идеальную горизонтальную фокусировку. Однако еве использовал весьма специальный метод построения границ, кото-й не оставляет большой свободы для удовлетворения требований вер-кальной фокусировки.

В настоящей работе предлагается другой метод получения идеальной изонтальной фокусировки, который обеспечивает значительно бóльшие можности для улучшения вертикальной фокусировки.

Кроме того, до сих пор все расчеты спектрометров производились без та протяженности полей рассеяния. Для уменьшения области дей-ия поля рассеяния, а главное, для точного определения его, мы при-яем на входе и выходе пучка магнитные экраны. В работе приводятся мулы расчета горизонтальной и вертикальной фокусировок с учетом сеянных полей.

1. Метод получения идеальной горизонтальной фокусировки

Мы будем рассматривать идеальный магнит, т. е. будем считать, что материальными границами магнита поле равно нулю, а внутри магнита строго постоянное — $H = H_0$.

Рассмотрим прежде всего магнит с прямолинейными границами. агните этого типа (рис. 1) путем подбора углов входа ε_1 и выхода ε_2 вной частицы ($\alpha = 0$) достигается двойная фокусировка частиц, т. е. тицы, вылетающие из источника S в пределах углов $-\alpha_0 < \alpha < +\alpha_0$ едианной плоскости магнита (назовем ее горизонтальной) и $-\beta_0 <$ $< +\beta_0$ в вертикальной плоскости, собираются в одну точку D*. Оче-но, требования к горизонтальной фокусировке должны быть выше, к вертикальной, так как первая определяет разрешающую способ-ть прибора.

Магнит с прямолинейными границами может иметь горизонтальную ертикальную фокусировку только первого порядка. Для улучшения разрешающей способности целесообразно путем перехода к криволин ным границам улучшить горизонтальную фокусировку.

---

* Если не учитывать аберраций.

Заметим, что для практически произвольной входной границы мож построить выходную границу таким образом, что магнит будет облад идеальной горизонтальной фокусировкой (рис. 1). Уравнение выход

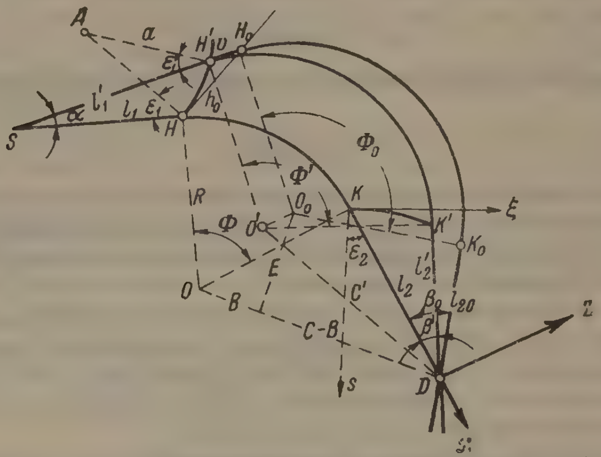


Рис. 1. Определение выходной границы магнита, обеспечивающей идеальную горизонтальную фокусировку

границы легко получить из условия, когда касательная к траекто частицы (с произвольным α) в точке выхода ее из магнита K' должна п ходить через одну и ту же точку D:

$$l_2' = \{(C-B)^2 + \mathscr{E}^2 - R^2 + v^2 - 2v[-(C-B)\sin(\zeta-\alpha) + \\ + \mathscr{E}\cos(\zeta-\alpha)]\}^{1/2}$$

и

$$\beta' = \operatorname{arc\,tg}\frac{R}{l_2'} + \arcsin\frac{E - v\cos(\zeta-\alpha)}{(l_2'^2+R^2)^{1/2}} - \operatorname{arctg}\frac{R}{l_2}\,.$$

Здесь C, ζ — постоянные; B, $\mathscr{E}$ — функции только α, определяющи первоначальным магнитом с прямолинейными границами, а $v(\alpha)$ — клонение входной границы от прямолинейной, пока произвольная фу ция α. Точкой D, очевидно, должен являться фокус первого порядка п воначального магнита с прямолинейными границами.

Выходная граница, построенная по этому уравнению, обеспечив идеальную фокусировку частиц в пределах всего угла захвата магн $-\alpha_0 < \alpha < +\alpha_0$ при произвольной входной границе.

2. Улучшение вертикальной фокусировки

Этот произвол в выборе входной границы можно использовать улучшения вертикальной фокусировки во всем широком угле захва Простейшим способом этого можно достигнуть, если потребовать, чт магнит имел вертикальную фокусировку первого порядка не только угла $\alpha = 0$ (это обеспечивается уже прямолинейными границами), но и углов $\alpha = \pm\alpha_0$.

Мы достигнем поставленной цели, если этот магнит, дающий го зонтальное изображение источника в точке D, будет в той же точке вать и вертикальное изображение. Иными словами, параметры этого м нита l_1', ε_1', l_2', ε_2' и Φ' должны удовлетворять известным условиям дв ной фокусировки [5].

Определенные уже величины l_2' и $\Phi' = \Phi + \alpha + \beta'$ можно разложить яд по степеням малого параметра v и во многих случаях можно ограиться первыми членами разложения. Таким образом величина v для а $\alpha = + \alpha_0$ должна удовлетворять уравнению

$$\frac{1}{l_{20}} + c_1 v = \frac{1}{2}\left[\operatorname{tg}(\Phi_0 + \beta_1 v - \psi') - \frac{1}{\Phi_0 + \beta_1 v - \operatorname{ctg}\eta'}\right], \tag{3}$$

ψ' и η' — вспомогательные функции, причем

$$\operatorname{tg}\psi' = \operatorname{tg}\varepsilon_1' + \frac{R}{l_1 \frac{\cos\varepsilon_1}{\cos(\varepsilon_1 + \alpha_0)} - v}, \tag{4}$$

$$\operatorname{tg}\eta' = \operatorname{tg}\varepsilon_1' - \frac{R}{l_1 \frac{\cos\varepsilon_1}{\cos(\varepsilon_1 + \alpha_0)} - v}; \tag{5}$$

ормуле (3)

$$c_1 = \frac{E\cos(\zeta - \alpha_0) - (C - B)\sin(\zeta - \alpha_0)}{l_{20}^3}, \tag{6}$$

$$\beta_1 = \frac{[ER - l_{20}(C - B)]\cos(\zeta - \alpha_0) - [(C - B)R + El_{20}]\sin(\zeta - \alpha_0)}{l_{20}(R^2 + l_{20}^2)}; \tag{7}$$

оме того, введены обозначения $l'_{2\,(v=0)} = l_{20}$ и $\Phi'_{(v=0)} = \Phi_0$.

Угол входа ε_1' является пока что произвольной функцией v, а тем ым остается еще в известной степени произвольной и входная граца. Уравнению (3) может удовлетворить круговая входная граница. этом случае

$$\varepsilon_1' = \varepsilon_1 + \alpha_0 - 2\operatorname{arc\,tg}\frac{v\cos(\varepsilon_1 + \alpha_0)}{l_1 \frac{\sin\alpha_0}{\cos(\varepsilon_1 + \alpha_0)} - v\sin(\varepsilon_1 + \alpha_0)}, \tag{8}$$

тому уравнение (3) может быть разрешено, а значение $v(\alpha_0)$, удовтворяющее этому уравнению, определяет радиус a входной границы для ласти углов $0 \leqslant \alpha \leqslant +\alpha_0$. Аналогичным образом определяется радиус a^* одной границы для области углов $-\alpha_0 \leqslant \alpha \leqslant 0$. Таким образом, входн граница магнита, обладающего идеальной горизонтальной и улучнной вертикальной фокусировками, состоит из дуг двух окружностей, рикасающихся в точке входа главной частицы $\alpha = 0$. Если допустить входной границы кривые более высокого порядка, то можно было бы учить двойную фокусировку в большем числе точек и даже для всех ов $-\alpha_0 < \alpha < +\alpha_0$.

Выходная граница магнита представляет сложную кривую, определяею уравнениями (1) и (2).

Если отказаться от требования идеальной горизонтальной фокусизки, то выходную границу можно осуществить также в виде окружсти (точнее, одной окружности для $\alpha > 0$ и другой для $\alpha < 0$). Во многих учаях эта замена существенно не ухудшает разрешающей способности, к как возникающие аберрации не превышают размеров изображения ычно используемых мишеней.

Спектрометры с большим углом захвата, построенные по этому принпу, обычно обладают меньшими горизонтальными аберрациями, чем ктрометры с фокусировкой второго и даже более высокого порядка. о объясняется тем, что максимальная аберрация в них достигается при $\approx \frac{\alpha_0}{2}$, а при $\alpha = 0, \pm\alpha_0$ она равна нулю (рис. 2, a). Для сравнения на том же рисунке показаны аберрации спектрометра с фокусировкой в рого порядка (кривая *III*), у которого аберрация достигает максиму при $\alpha = \pm\alpha_0$.

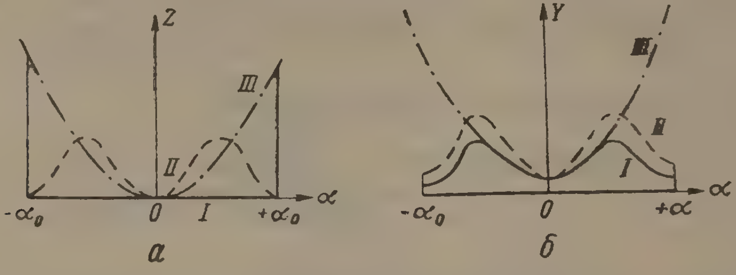


Рис. 2. Аберрации магнитов (*а* — горизонтальные аберрации, *б* — вертикальные аберрации), имеющих фокусировки различного типа: *I* — магнит с идеальной горизонтальной и улучшенной вертикальной фокусировками; *II* — магнит с круговой выходной границей; *III* — магнит с фокусировкой второго порядка

Соответствующие кривые для вертикальных аберраций у спектром ров рассматриваемых типов даны на рис. 2, *б*.

3. Определение распределения поля в магните с экраном

Для уменьшения области действия поля рассеяния, а главное — д точного определения его на входе пучка частиц в спектрометр и вых его из спектрометра можно применить магнитные экраны. При налич экранов поле рассеяния распространяется в глубь экрана на расстоян порядка зазора между магнито экраном, и поэтому при измерен распределения поля можно с тать полюс бесконечным и пря линейным. Кроме того, в прак чески важных случаях, когда р стояние между магнитом и эк ном невелико (порядка зазора м нита), не очень существенное в яние оказывает и толщина экра Мы рассмотрим два предельн случая, а именно случаи бес нечно-толстого и бесконечно-т кого экранов. Очевидно, что зультаты для экрана конеч толщины будут заключаться м ду этими двумя предельными с чаями.

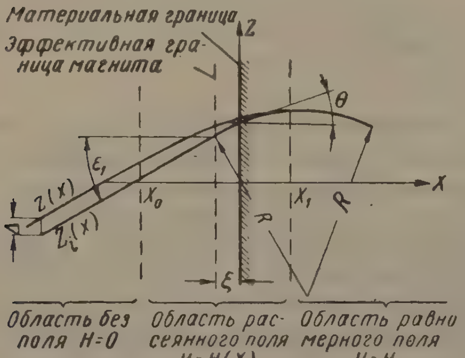


Рис. 3. Траектория частицы в идеальном ($Z_i(X)$) и реальном ($Z(X)$) магните

В обоих случаях решение может быть получено методом конформн преобразования. Для определения траектории частицы в поле реальн магнита полезно рассмотреть идеальный магнит, который по углу отк нения частицы в горизонтальной плоскости эквивалентен реальн (рис. 3). Границу такого идеального магнита (она находится на расст нии ξ от материальной границы) называют эффективной границей. личина ξ определяется, по [6], из формулы

$$\xi = \int_{-\infty}^{0} h_y(X)\,dX - \int_{0}^{+\infty} [1 - h_y(X)]\,dX$$

десь $h_y = \frac{H_y(X)}{H_0}$, H_0 — напряженность магнитного поля в равномер- й области магнита, $H_y(X)$ — вертикальная составляющая поля).

Для магнита с бесконечно-толстым экраном

$$\xi = \frac{D}{2} - \frac{D}{\pi} \arcsin \frac{1}{\left[1 + \frac{4l^2}{D^2}\right]^{1/2}} + \frac{l}{\pi} \ln \left[1 + \frac{D^2}{4l^2}\right], \tag{10}$$

е D — расстояние между магнитом и экраном и l — величина полуза- ра магнита.

Для магнита с бесконечно-тонким экраном для ξ получается несколь- к более громоздкое выражение. Результаты численного расчета величины ξ для экранов обоих типов приведены в таблице. Из этой таблицы видно, что для практически важных случаев малых D/l величина ξ мало изменяется при увеличении толщины экрана.

Значения величины ξ/l

D/l	Бесконечно-толстый экран	Бесконечно-тонкий экран
1	0,42	0,49
3/2	0,59	0,68
2	0,72	0,83

Расчетное распределение поля будет осуществляться с хорошей точностью, если длина экрана $a_{эк}$ и ширина его $b_{эк}$ удовлетворяют условию $a_{эк},\ b_{эк} \gg l$. лщина экрана должна выбираться из того условия, чтобы средняя ин- кция на границе (длиной L), по которой соединяются половинки экра- , обращенные к различным полюсам магнита,

$$B_{ср} = \frac{\psi}{l\,c_{эк}} \tag{11}$$

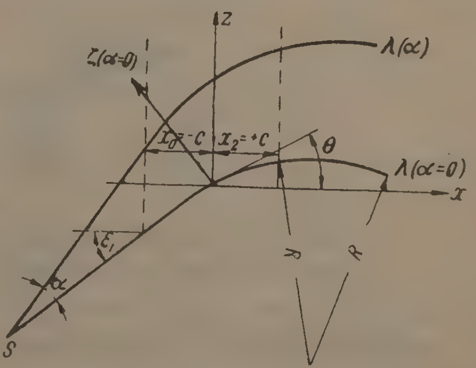
превышала H_0. Здесь ψ — поток на экран, который вычисляется эле- нтарно. В этом случае экран будет достигать насыщения одновременно олюсом магнита.

4. Влияние полей рассеяния на горизонтальную и вертикальную фокусировку

Рассмотрим прежде всего траекторию частицы, вылетающей из источ- ка в горизонтальной плоскости.

В нашем случае магнита с экранами магнитное поле в области, близкой границе (рис. 4), можно представить с достаточной точностью в виде

$$h_y(x) = \frac{1}{2c}(x + c). \tag{12}$$



. 4. Траектория частицы, движу- ейся в горизонтальной плоскости

Величина c легко определяется, и проделано уже упомянутое формное преобразование. Для ого закона распределения по- рассеяния уравнения движе- легко интегрируются. Если смотреть случай, когда траек- ии внутри реального и идеального магнитов совпадают, то вне маг- а реальная траектория оказывается параллельной идеальной и нахо- ся от нее на расстоянии

$$\Delta(\alpha) = \frac{1}{6} \frac{c^2}{R \cos^3 \varepsilon_1'} \tag{13}$$

направлении оси Z).

Из величин $\Delta(\alpha = 0)$ и $\Delta(\alpha = -\alpha_0)$ легко определяются новые пол жения источника и детектора, а также горизонтальные аберрации, св занные с заменой идеального поля реальным. В случае магнитов с экр нами Δ оказываются очень малыми, а еще меньшими будут аберраци

Рассмотрим теперь движение частицы, вылетающей из источника п углом β к медианной плоскости магнита при произвольном горизонтал ном угле вылета $-\alpha_0 < \alpha < +\alpha_0$. Для рассмотрения вертикального дв жения удобно ввести (рис. 4) криволинейные координаты λ и ζ [Координата λ отсчитывается вдоль траектории частицы с произвольн углом вылета α и углом $\beta = 0$, а ось ζ направлена перпендикулярно в горизонтальной плоскости. Таким образом, оси λ и ζ всегда распол жены в горизонтальной плоскости. Ось Y остается неизменной.

Согласно Котте [1], вертикальная траектория частицы с произвол ными углами вылета α, β с точностью до членов первого порядка опр деляется уравнением

$$\frac{d^2y}{d\lambda^2} = \frac{y}{R}\left(\frac{\partial h_y}{\partial \zeta}\right)_0, \qquad (1$$

где $\left(\frac{\partial h_y}{\partial \zeta}\right)_0$ — градиент магнитного поля в соответствующем месте трае тории частицы с углами вылета $\alpha, \beta = 0$. В разложенном по степен $(\lambda - \lambda_0)$ виде получим

$$\left(\frac{\partial h_y}{\partial \zeta}\right)_0 = -\frac{\sin \varepsilon_1'}{2c}\left[1 - \frac{\cos \varepsilon_1'}{4cR \operatorname{tg} \varepsilon_1'}(\lambda - \lambda_0)^2\right]. \qquad (1$$

В результате интегрирования (14) получаем

$$y_1 - y_0 = -y_0 c \frac{\operatorname{tg} \varepsilon_1'}{R \cos \varepsilon_1'} + y_0' \frac{2c}{\cos \varepsilon_1'}, \qquad (1$$

$$y_1' - y_0' = y_0\left[-\frac{\operatorname{tg} \varepsilon_1'}{R} + \frac{c(1 + \sin^2 \varepsilon_1')}{3R^2 \cos^3 \varepsilon_1'}\right] + y_0'\left(-c\frac{\operatorname{tg} \varepsilon_1'}{R \cos \varepsilon_1'}\right), \qquad (1$$

где y_0, y_0' и y_1, y_1' — значения y и $y' = \frac{dy}{d\lambda}$ в месте входа и выхода ч стицы в область действия рассеянного поля.

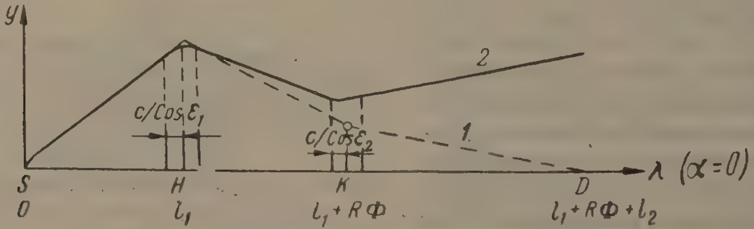


Рис. 5. Траектория частицы, движущейся в вертикальной плоскости без учета влияния полей рассеяния (*1*) и с учетом его (*2*)

Величины y_2 и y_2', характеризующие траекторию в месте подхода к области действия рассеянного поля на выходной границе (рис. определяются

$$y_2 = y_1 + \left(\Phi' - \frac{c}{R \cos \varepsilon_1'} - \frac{c}{R \cos \varepsilon_2'}\right) R y_1' \qquad (1$$

и

$$y_2' = y_1', \qquad (1$$

к как радиус кривизны траектории этой частицы с точностью до чле-
в второго порядка равен R.

Соответствующие уравнения для выходной границы будут

$$y_b - y_2 = -y_2 c \frac{\operatorname{tg}\varepsilon_2'}{R\cos\varepsilon_2'} + y_2' \frac{2c}{\cos\varepsilon_1'} \qquad (20)$$

и

$$y_b' - y_2' = y_2\left[-\frac{\operatorname{tg}\varepsilon_2'}{R} + \frac{c\,(1+\sin^2\varepsilon_2')}{3R^2\cos^3\varepsilon_2'}\right] + y_2'\left(-c\,\frac{\operatorname{tg}\varepsilon_2'}{R\cos\varepsilon_2'}\right). \qquad (21)$$

Если в этих выражениях положить $c = 0$ и $\alpha = 0$ (идеальный магнит), т получим известные формулы вертикальной фокусировки [5].

Надо заметить, что учет протяженности полей рассеяния оказывает сьма существенное влияние на вертикальную фокусировку в отличие от ризонтальной.

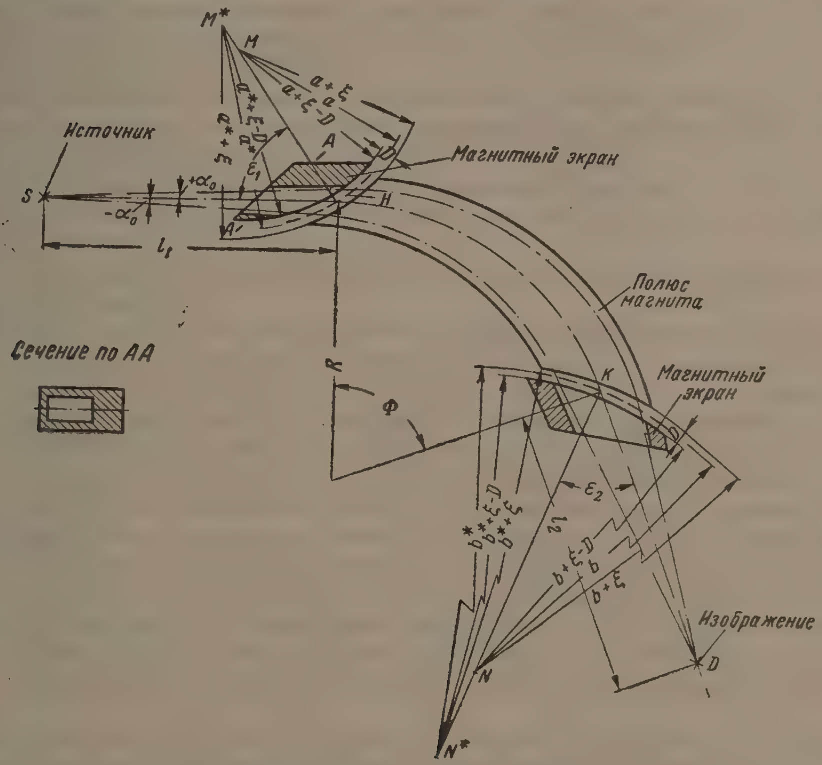

M*
M
α+ε
α
α+ε-D
A
α*+ε-D
α*
α*+ε
ε₁
Источник
S
+α₀
-α₀
A'
H
l₁
Магнитный экран
Полюс магнита
Сечение по АА
R
Φ
K
Магнитный экран
ε₂
l₂
b*+ε-D
b*
b*+ε
b+ε-D
b
b+ε
Изображение
D
N
N*

Рис. 6. Принципиальная схема спектрометра с экранами

Выражения (16)—(21) позволяют произвести точный расчет вертикальй фокусировки спектрометра с учетом влияния полей рассеяния.

Заключение

На основании предложенного метода нами сконструировано несколько гнитных спектрометров, принципиальная схема которых приведена рис. 6. Один из этих спектрометров уже экспериментально уществлен, и измерения показали, что расчетные значения ос-

новных параметров прибора находятся в прекрасном согласии с экспер
ментально измеренными. Описанию этого спектрометра будет посв
щена отдельная статья.

Харьковский
физико-технический институт
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Cotte M., Ann. phys., **10**, 333 (1938).
2. Lovatti A., Tyren H., J. Scient. Instrum., **33**, 151 (1956).
3. Мещеряков М. Г., Зрелов В. П., Неганов Б. С., Взоров И.
   Шабудин А. Ф., Proc. CERN Symposium, **2**, 346 (1956).
4. Crewe A. V., Rev. Scient. Instrum., 29, 880 (1958).
5. Gross W. G., Rev. Scient. Instrum., **22**, 717 (1951).
6. Reutersward C., Arkiv Math., Astr. Fysik, **3**, 53 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. Н. СИЛАНТЬЕВ

ЗАПИСЬ ИМПУЛЬСОВ ПРИ ПОМОЩИ МАГНИТОФОНА И АВТОМАТИЧЕСКОГО САМОПИШУЩЕГО ПОТЕНЦИОМЕТРА

Установка предназначена для регистрации и записи спектра импульсов ленту магнитофона или автоматического потенциометра.

Запись импульсов на ленту магнитофона производится в случае изме- ия излучения радиоактивных веществ с малым периодом полураспада, да нет возможности использовать многоканальный анализатор им- ьсов. Схема разрабатывалась для записи импульсов на магнитофон «Мелодия». Допустимая нагрузка на схему определяется характе- тиками головки магнитофона.

Запись импульсов на ленту автоматического потенциометра произво- ся в случае измерения излучения радиоактивных веществ очень малой ивности или при работе со схемами совпадений.

Блок затягивания состоит из трех каскадов затягивания и двух кас- ов управления. Импульсы на магнитофон поступают после первого када затягивания.

Блок преобразования состоит из усилителя, каскада пропускания и ка- да управления.

Импульсы от ФЭУ через усилитель с коэффициентом усиления от 1 0 поступают на вход блока затягивания. Схема блока приведена на 1. Схема блока затягивания импульсов состоит из трех каскадов гивания. Первый каскад преобразует поступающие импульсы в им- ьсы длительностью 100 мксек. Работа этого каскада протекает сле- щим образом. Импульс от ФЭУ через катодный повторитель и диод жает конденсатор емкостью 200 pF. Этот же импульс запускает триг- Длительность импульса триггера 100 мксек. Задний фронт этого льса отпирает лампу, шунтирующую конденсатор емкостью 200 pF. м образом, на выходе каскада получаются импульсы длительностью ксек и с амплитудой, пропорциональной амплитуде входного сигнала. ог срабатывания триггера настраивается на амплитуду импульса, ую одной трети от минимального импульса, подлежащего регис- ии.

первого каскада импульс через катодные повторители поступает оловку магнитофона для записи на магнитофонной ленте и на следую- каскады схемы затягивания. На следующие каскады схемы импуль- оступают через реле, которое отключает эти каскады на время обра- и импульса. Во втором каскаде импульс заряжает конденсатор ем- ью 1000 pF. Со второго каскада импульс через катодный повторитель од поступает на третий каскад. Здесь импульс заряжает конденсатор стью 0,1 μF. Триггер запуска второго и третьего каскадов срабатывает от внешнего импульса, либо от импульса, поступающего из первого кас- . Импульс от триггера через катодный повторитель заряжает конденсатор стью 1 μF и отпирает лампу 6П15П. Лампа остается открытой до пор, пока не стечет заряд с конденсатора. Это время можно менять, няя напряжение смещения на сетке лампы 6П15П. Отрицательный льс с анода лампы 6П15П через делитель подается на сетки ламп, гирующих конденсаторы емкостью 1000 pF и 0,1 μF. Таким образом,

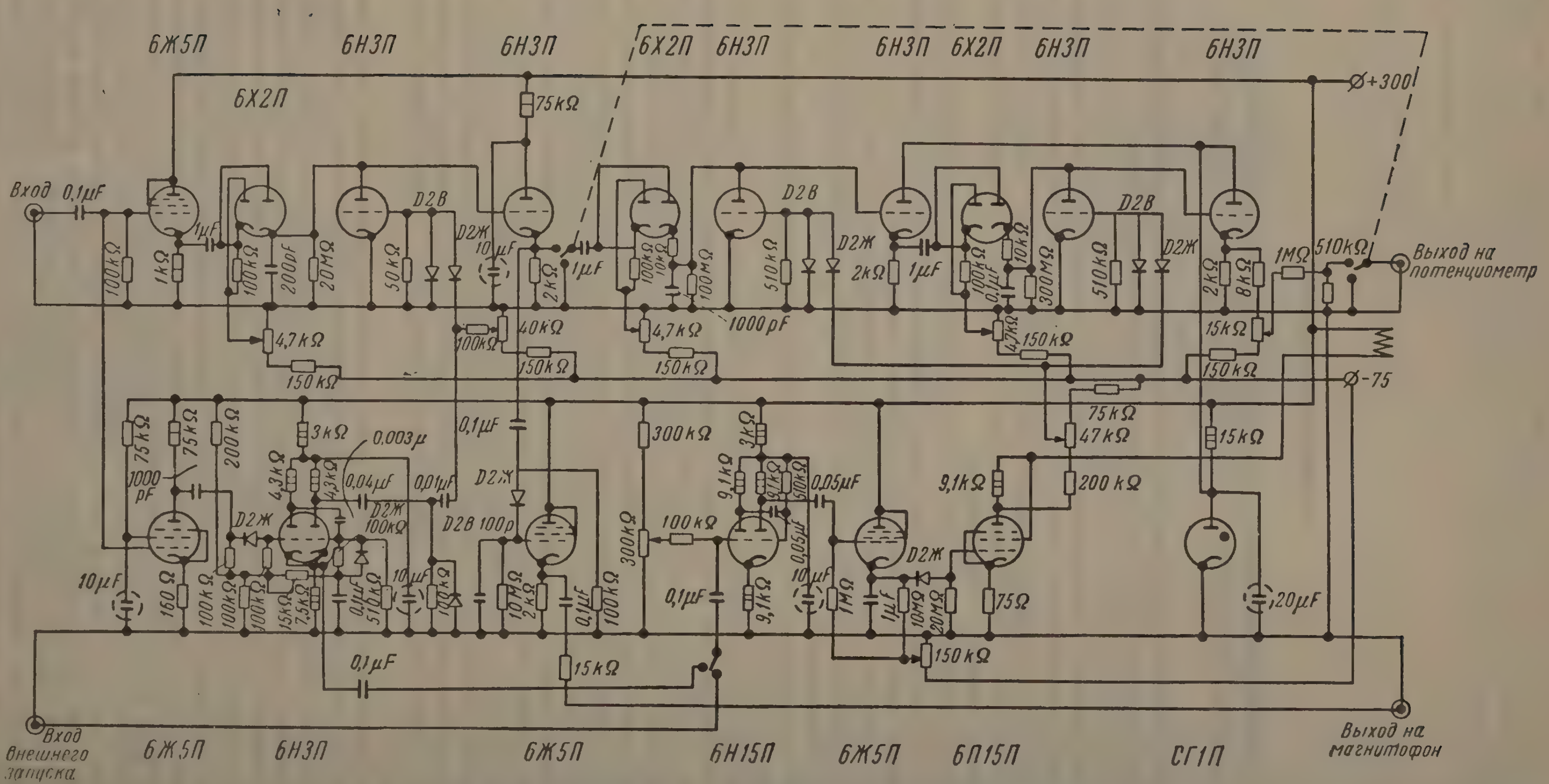

6Ж5П
6Х2П
6Н3П
6Н3П
6Х2П
6Н3П
6Н3П
6Х2П
6Н3П
6Н3П
+300
-75
Вход
0,1μF
100kΩ
1kΩ
1μF
100kΩ
200pF
20MΩ
50kΩ
D2B
D2Ж
10μF
75kΩ
2kΩ
1μF
4,7kΩ
150kΩ
100kΩ
40kΩ
150kΩ
100kΩ
10kΩ
100MΩ
1000pF
4,7kΩ
150kΩ
510kΩ
D2B
D2Ж
2kΩ
1μF
100kΩ
10kΩ
0,1μF
300MΩ
4,7kΩ
150kΩ
510kΩ
D2B
D2Ж
2kΩ
8kΩ
15kΩ
150kΩ
1MΩ
510kΩ
Выход на потенциометр
75kΩ
75kΩ
200kΩ
1000 pF
10μF
160Ω
D2Ж
100kΩ
100kΩ
100kΩ
3kΩ
4,3kΩ
4,3kΩ
0,003μ
0,04μF
D2Ж
100kΩ
0,01μF
15kΩ
7,5kΩ
0,1μF
510kΩ
10μF
100kΩ
0,1μF
15kΩ
0,1μF
D2Ж
D2B 100p
10MΩ
2kΩ
0,1μF
100kΩ
300kΩ
300kΩ
100kΩ
0,1μF
3kΩ
9,1kΩ
9,1kΩ
510kΩ
0,05μF
0,05μF
9,1kΩ
10μF
1MΩ
1μF
10MΩ
20MΩ
D2Ж
150kΩ
75kΩ
47kΩ
200kΩ
9,1kΩ
75Ω
15kΩ
20μF
Вход внешнего запуска
6Ж5П
6Н3П
6Ж5П
6Н15П
6Ж5П
6П15П
СГ1П
Выход на магнитофон

Рис. 1. Принципиальная схема блока затягивания импульсов

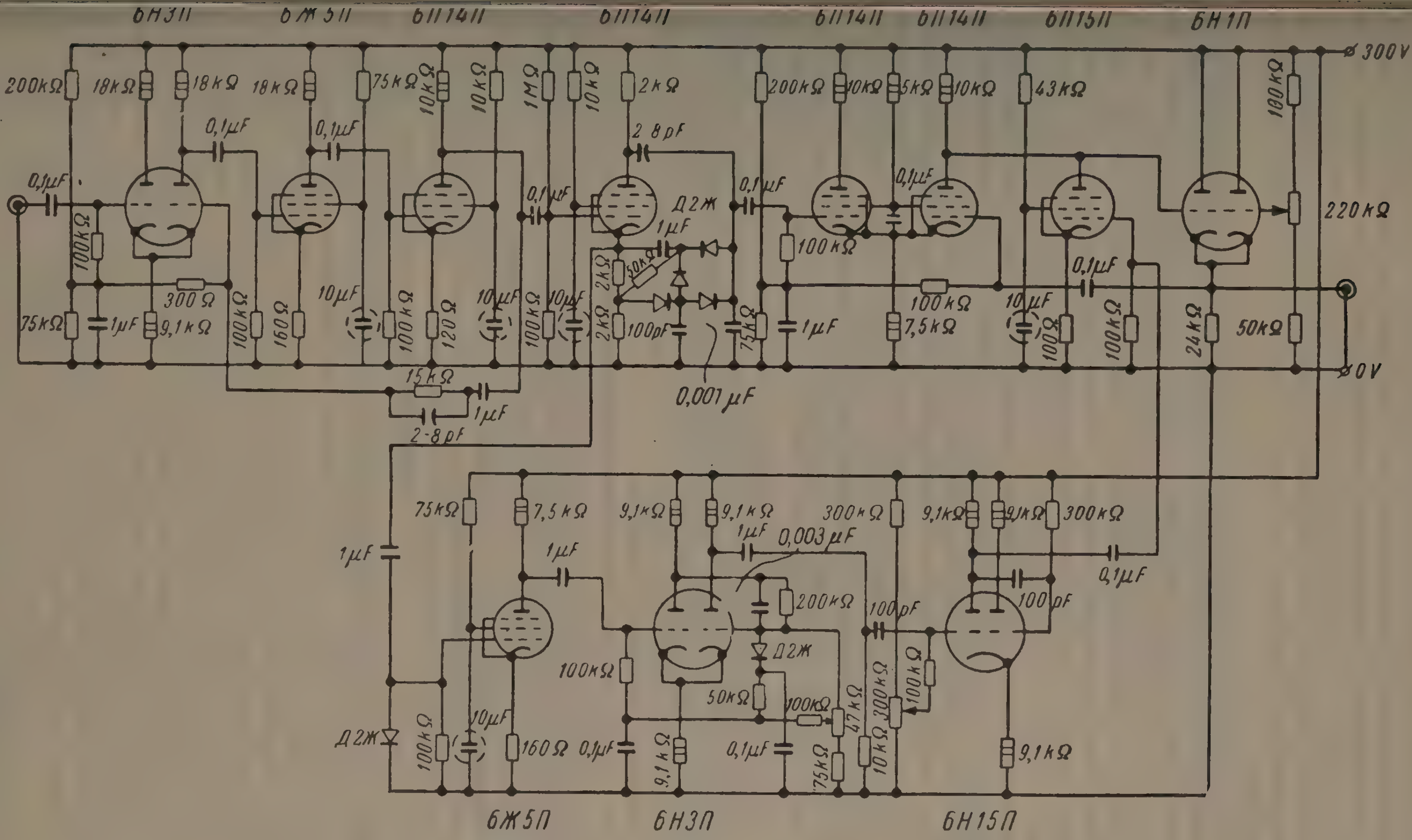

6Н3П
6Ж5П
6П14П
6П14П
6П14П
6П14П
6П15П
6Н1П
300 V
0 V
200kΩ
18kΩ
18kΩ
18kΩ
75kΩ
10kΩ
10kΩ
1MΩ
10kΩ
2kΩ
200kΩ
10kΩ
5kΩ
10kΩ
43kΩ
100kΩ
220kΩ
0,1μF
0,1μF
0,1μF
0,1μF
0,1μF
0,1μF
2 8pF
Д2Ж
1μF
100kΩ
300Ω
75kΩ
1μF
9,1kΩ
100kΩ
160Ω
10μF
100kΩ
120Ω
10μF
100kΩ
10μF
2kΩ
2kΩ
30kΩ
100pF
75kΩ
1μF
100kΩ
7,5kΩ
10μF
100Ω
100kΩ
24kΩ
50kΩ
15kΩ
1μF
2-8pF
0,001μF
75kΩ
7,5kΩ
9,1kΩ
9,1kΩ
300kΩ
9,1kΩ
9,1kΩ
300kΩ
1μF
1μF
1μF
0,003μF
0,1μF
200kΩ
100pF
100pF
Д2Ж
100kΩ
50kΩ
100kΩ
47kΩ
200kΩ
100kΩ
Д2Ж
100kΩ
10μF
160Ω
0,1μF
9,1kΩ
0,1μF
75kΩ
10kΩ
9,1kΩ
6Ж5П
6Н3П
6Н15П

Рис. 2. Принципиальная схема блока преобразования импульсов

схема пропускает импульсы только в том случае, если на триггер запуск
приходит импульс. Запускающий импульс можно подавать от одноканал
ного амплитудного анализатора с широким окном. Это позволяет записы
вать импульсы, амплитуды которых лежат в заданном интервале. С вы
хода схемы импульс через делитель подается на вход автоматическо
потенциометра. Нагрузка на выходе схемы не должна превышат
60 имп мин$^{-1}$.

При воспроизведении импульсов, записанных на магнитофонную лен
ту, получаются импульсы с очень пологими фронтами. Подобные импульс
не могут быть проанализированы при помощи обычных анализаторо
При воспроизведении импульсы с головки магнитофона усиливаются
поступают на блок преобразования. Схема блока приведена на рис.
В блоке преобразования входной импульс поступает на каскад затяги
вания импульсов. На выходе этого каскада получается импульс с плоско
вершиной и длительностью, равной полуширине входного импульса. Па
раллельно каскаду затягивания входной импульс дифференцируетс
и поступает через усилитель на триггер. Триггер срабатывает в тот мо
мент, когда входной импульс пройдет через свое максимальное значени
Для большей стабильности в схеме предусмотрено два триггера, первы
из которых работает в режиме триггера Шмитта. Продифференцирован
ный импульс первого триггера запускает второй. Длительность импул
са второго триггера равна длительности сигнала на выходе схемы.

После каскада затягивания импульс проходит через схему пропуска
ния «ворота», которая открывается импульсом, поступающим от триггера
Так как импульс от триггера поступает тогда, когда входной импуль
уже достиг своей максимальной амплитуды, а кончается, когда импуль
на выходе схемы затягивания еще не начал спадать, то на выходе схем
пропускания получается прямоугольный импульс с амплитудой, про
порциональной амплитуде входного сигнала, и длительностью, равно
длительности импульса триггера.

Так как импульсы на выходе магнитофона имеют большую длительность
нагрузка на магнитофон при записи не должна превышать 100 имп сек$^{-1}$

Установка позволяет вести одновременную запись импульсов на маг
нитофон и автоматический потенциометр.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Литература

Иоффе А. Ф., Применение магнитной записи.— Госэнергоиздат, М.—Л., 1959.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 9 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. С. ДМИТРИЕВ, В. С. НИКОЛАЕВ, Л. Н. ФАТЕЕВА и Я. А. ТЕПЛОВА

О ВЕЛИЧИНЕ СРЕДНЕГО ЗАРЯДА ИОНОВ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ИХ ЧЕРЕЗ ВЕЩЕСТВО

Введение

Изучение равновесного распределения зарядов, а также сечений по-
и и захвата электронов многозарядными ионами важно для выяснения
ца практических и теоретических вопросов. В частности, в некоторых
отах по ядерной спектроскопии используется величина средней потери
ргии, которая зависит от среднего заряда иона. Последний определяет-
из равновесного распределения зарядов, устанавливающегося в резуль-
е потери и захвата электронов движущимися в среде ионами. Средний
яд многозарядных ионов $\bar{i}$ существенно отличается от заряда ядра
ов Z [1, 2].

В настоящей работе сообщаются результаты экспериментальных ис-
дований равновесного распределения зарядов ионов легких элементов
от 2 до 18 и ионов Kr в гелии, азоте, аргоне, криптоне и целлулоидной
нке, а также некоторые результаты измерения сечений перезарядки
х ионов в газах.

Методика эксперимента

Источником быстрых многозарядных ионов служил 72-см циклотрон [3].
еденный из ускорителя пучок ионов фокусировался на расстоя-
около 8 м от циклотрона. Вблизи фокуса пучок ограничивался двумя
ями 1 (рис. 1) шириной по 1 см. Для получения ионов с различными
дами на пути пучка около первой щели помещалась тонкая целлулоид-
пленка *2* толщиной ~ 2 мкг см$^{-2}$. При прохождении ионов через пленку
зультате потери и захвата электронов из ионов с первоначальным за-
ом i образовывались ионы с зарядами $i \pm 1$, $i \pm 2$ и т. д. Ионы с
еделенным зарядом отклонялись анализирующим магнитом H_1 в каме-
перезарядки K, в которую непрерывно поступал газ. С обеих сторон
ера ограничивалась каналами *3* сечением 2 × 5 мм и длиной около
м; каналы давали возможность достигнуть перепада давлений между
ерой и соседними объемами до 30÷60 раз. При измерении равновес-
распределения зарядов в газах на пути ионов в камере перезарядки
навливался еще один канал *4* сечением 7 × 0,7 мм и длиной 310 мм.
днее давление в этом канале могло быть доведено до такой величины,
при прохождении через него в пучке устанавливалось равновесное
ределение зарядов. Для получения равновесного распределения за-
ов при прохождении ионов через целлулоидную пленку на пути пуч-
камере перезарядки вместо канала *4* устанавливались одна или две
ие целлулоидные пленки 5 толщиной 2÷5 мкг см$^{-2}$.

ля исследования распределения зарядов ионов после прохождения
еры перезарядки использовался второй анализирующий магнит H_2.
страция ионов производилась пропорциональными счетчиками *6*.
аждое измерение повторялось 2÷3 раза. В большинстве случаев
ица между отдельными измерениями была мала, и за ошибку изме-

рений принималась статистическая ошибка. Ошибка при измерении
носительного количества Φ_i ионов с зарядом i в большинстве случаев б
равна $A/\sqrt{\Phi_i}\,\%$, где для ионов с $Z \leqslant 10$ коэффициент $A \sim 0{,}4$, а при $Z >$
$A \sim 1$. Средний заряд $\bar{i}$ определе
точностью 1%.

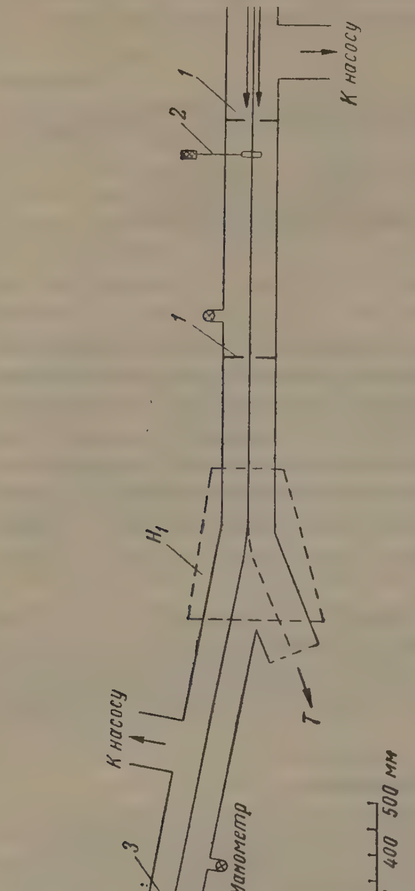


Рис. 1. Схема опыта

Скорость ионов перед мишен
определялась по напряженности п
фокусирующего магнита, который ка
ровался по ускоренным в циклотр
протонам, дейтонам и α-частицам разл
ной энергии. Для этого изменялось п
первого анализирующего магнита
пучок направлялся в камеру торможе
T, описанную в работе [2]. Скорости
частиц определялись по их пробега
воздухе и ядерной фотоэмульсии с
пользованием кривых зависимости
бега от энергии из работ [4, 5]. Оши
при определении скорости части
превышала 2%. В окончательном
зультате учитывалось уменьшение
рости частиц при прохождении пле
или слоя газа.

Результаты измерений

Измерение равновесного распр
ления зарядов ионов с $Z \leqslant 10$ пр
водилось в интервале скоростей (2,
$\div 12) \cdot 10^8$ см сек$^{-1}$ в гелии, азоте, а
не, криптоне и целлулоидной плен
Результаты измерений для ионов
N и Ne в аргоне и для ионов Li
и Ne в целлулоидной пленке в пр
лах ошибок совпали с результатами
боты [1]. В соответствии с вывод
[1] распределение зарядов ионов с
3 до 10 близко к кривой Гаусса
каждого иона ширина распределени
в указанном интервале скоростей
исследованных веществах приме
одинакова. Средние значения σ для
нов Li, B, N и Ne равны приблизите
но 0,56, 0,68, 0,78 и 0,85, соответст
но. В различных средах зависим
степени ионизации $\bar{i}/Z$ от скорости
нов различна. На рис. 2 эта зав
мость приведена для ионов Li и N в ге
(*1*), азоте (*2*), аргоне (*3*), криптоне
и целлулоидной пленке (*5*). В области
чений $\bar{i}/Z \sim 0{,}2 \div 0{,}6$ степень иони
ции ионов в газах может быть приб
женно представлена особой для к
дого газа функцией параметра $v \cdot Z^{-\alpha}$, где $\alpha \sim 0{,}45$. Монотонная зависим
$\bar{i}/Z$ от Z естественна в пределах одного периода системы Менделеева.
нако распространять такую же зависимость на более широкую обла
изменений Z, вообще говоря, нет оснований. В связи с этим особый и
рес представляет рассмотрение закономерностей в равновесных распр

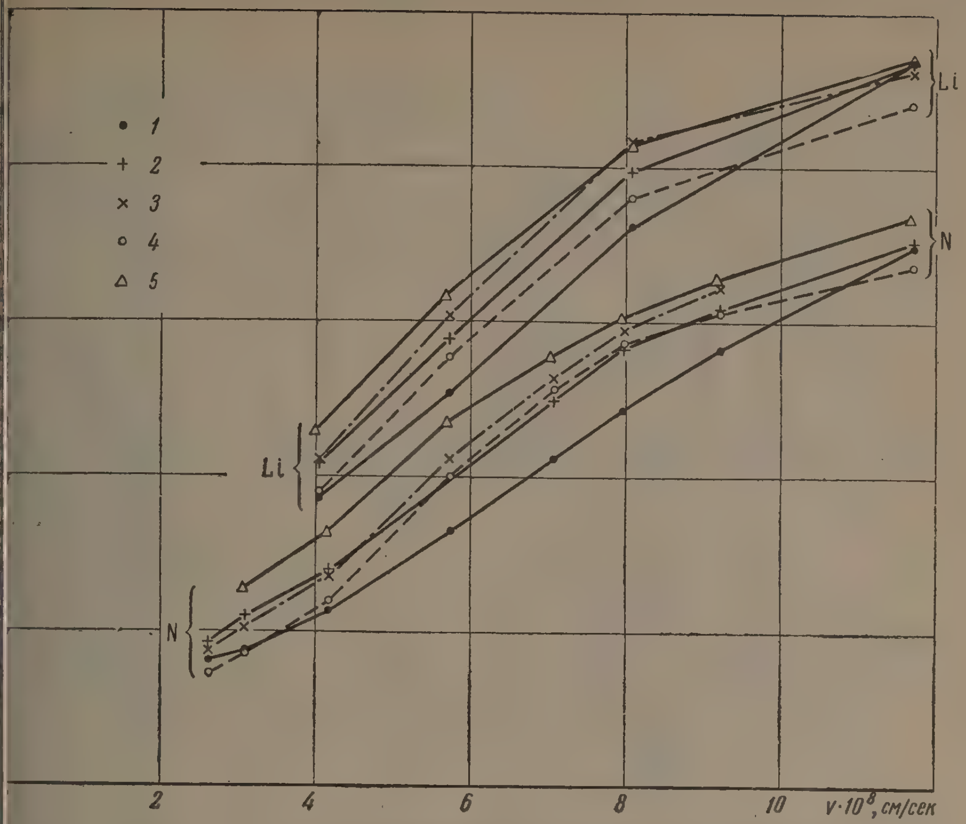


Рис. 2

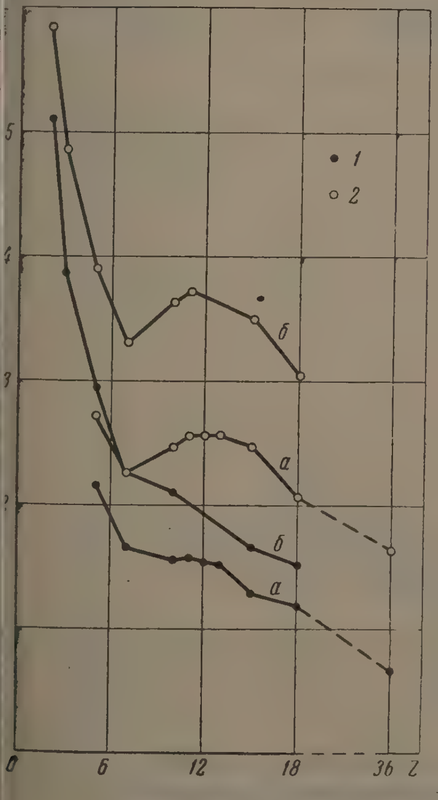


Рис. 3

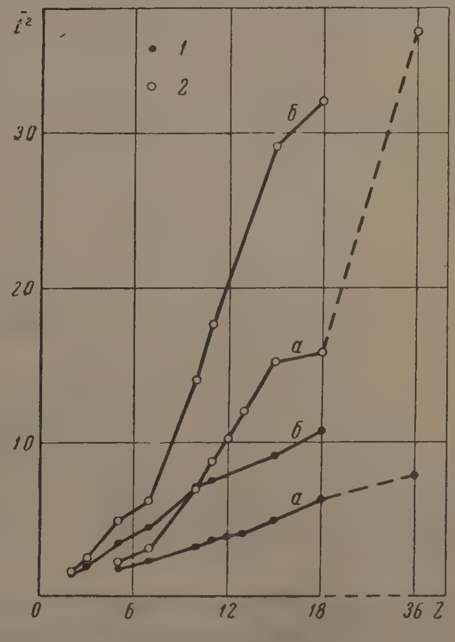


Рис. 4

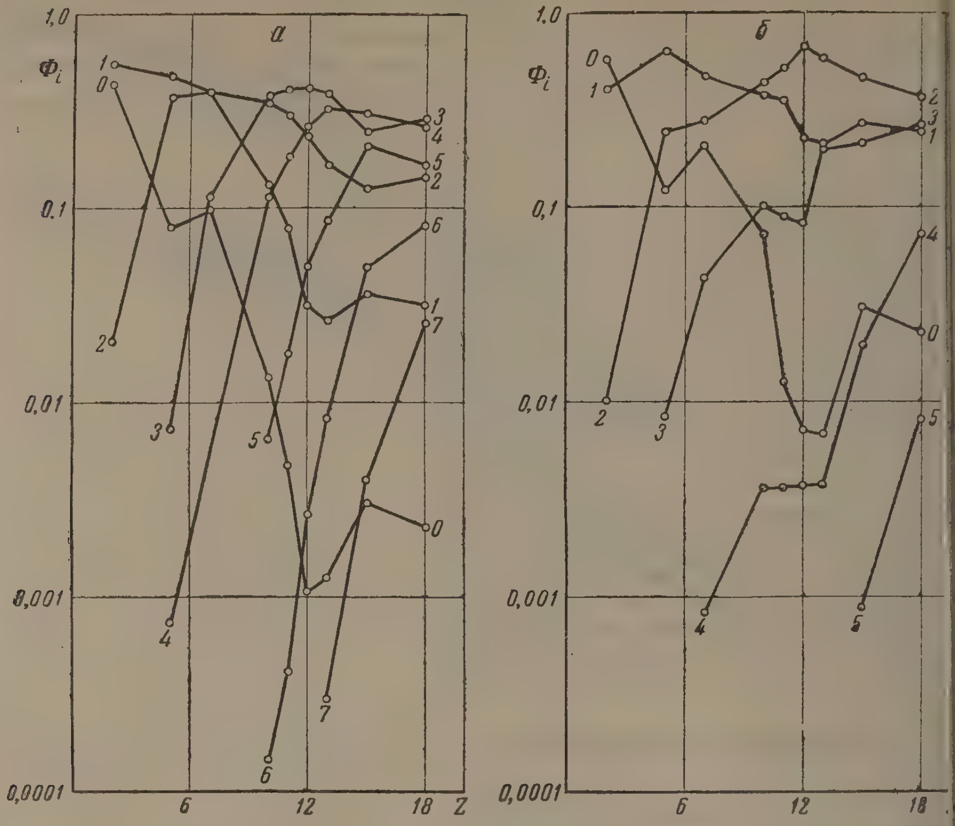


Рис. 5. Зависимость Φ_i от Z иона: *а* — в целлулоидной пленке; *б* — в гелии. Зна ния i указаны около каждой кривой; $v = 2{,}6\cdot10^8$ см сек$^{-1}$

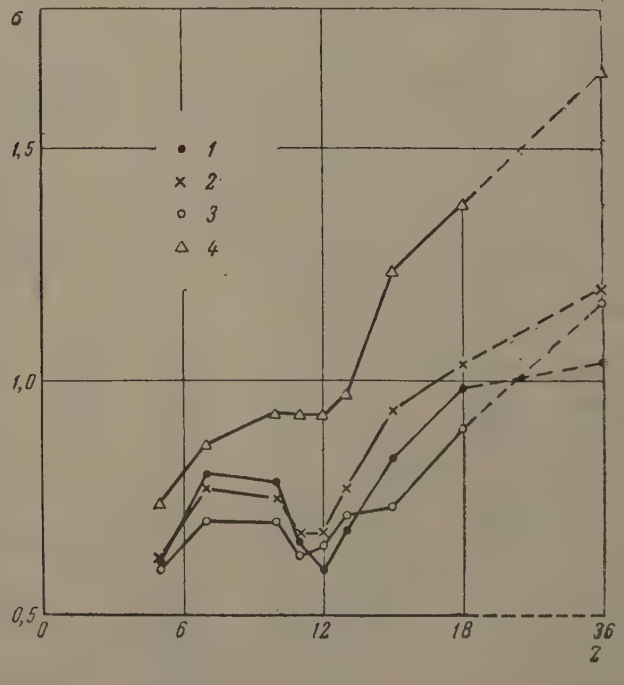


Рис. 6. Зависимость ширины равновесного распределения зарядов $\sigma = \sqrt{i^2 - \bar{i}^2}$ от Z в гелии (*1*), азоте (*2*), криптоне (*3*) и целлулоидной пленке (*4*); $v = 2{,}6\cdot10^8$ см сек$^{-1}$

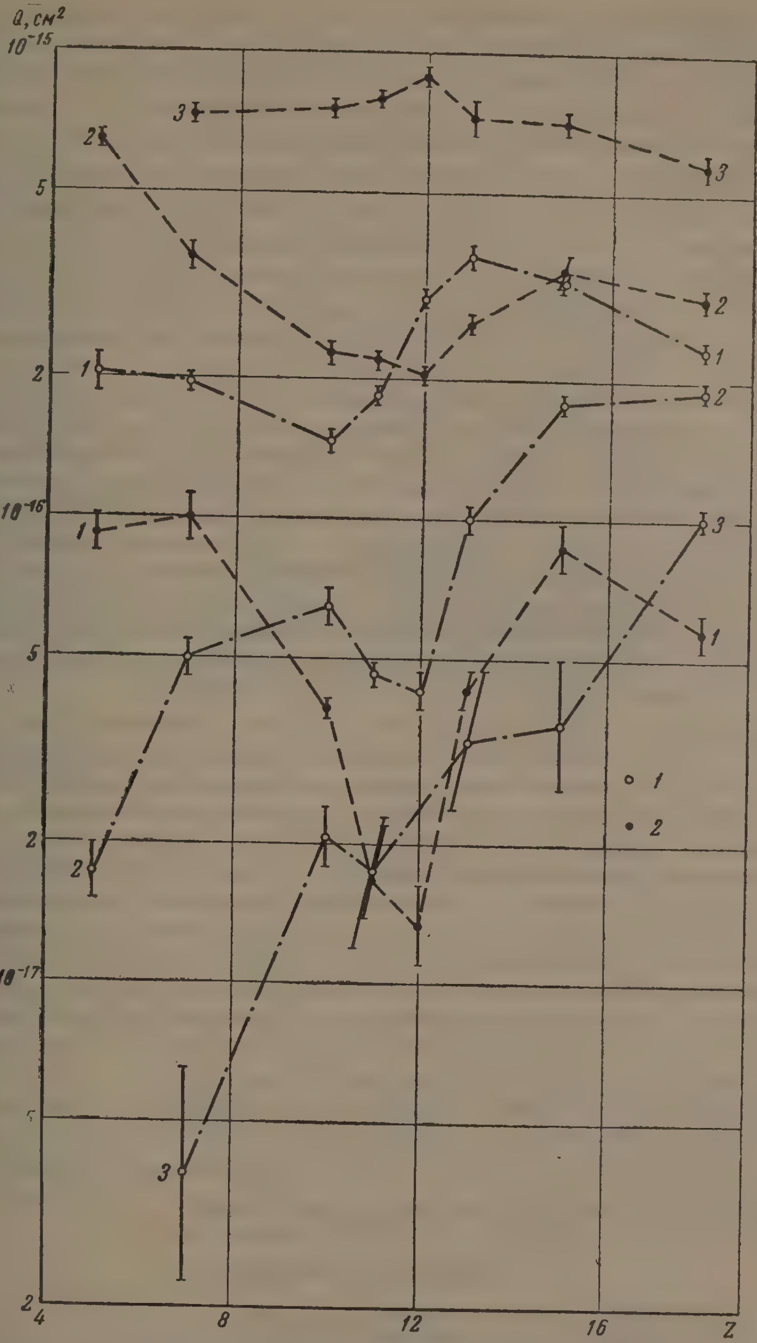


Рис. 7. Зависимость сечения потери (*1*) и захвата (*2*) электрона от заряда ядра иона Z в азоте при скорости ионов $v = 2{,}6 \cdot 10^8$ см сек⁻¹. Около каждой кривой указан заряд ионов i

иях в более широком интервале изменений Z иона. С этой целью ли выполнены измерения равновесного распределения зарядов ионов > 10 в гелии, азоте, аргоне, криптоне и целлулоидной пленке при ростях $2{,}6 \cdot 10^8$ и $4{,}1 \cdot 10^8$ см сек$^{-1}$.

Как показали измерения, с ростом Z средний заряд $\bar{i}$ при данной рости ионов во всех веществах возрастает. Что касается степени иони ии $\bar{i}/Z$, то характер зависимости в газах и твердом веществе различен.

На рис. 3 приведена зависимость $\bar{i}/Z$ от Z в гелии (*1*) и целлулоидн пленке (*2*) при скоростях ионов $v = 2{,}6\cdot 10^8$ см сек$^{-1}$ (*а*) и v $=4{,}1\cdot 10^8$ см сек$^{-1}$ (*б*). В газах с ростом Z степень ионизации монотонно уб вает. Однако в области $Z{\sim}11{\div}13$ скорость уменьшения $\bar{i}/Z$ с ростом Z з медляется. Втвердом веществе в этой области Z наблюдается даже возраст ние $\bar{i}/Z$. Отмеченные закономерности проявляются и в величине среднеква ратичного заряда $\overline{i^2}=\Sigma i^2_i$, который используется при вычислении средн потерь энергии [2]. На рис. 4 приведена зависимость $\overline{i^2}$ от Z в азоте (и целлулоидной пленке (*2*) при скоростях ионов $v = 2{,}6\cdot 10^8$ см сек$^{-1}$ (и $v = 4{,}1\cdot 10^8$ см сек$^{-1}$ (*б*). В связи с этим, если представлять $\bar{i}/Z$ в да ном газе в виде функции от $v\cdot Z^{-\alpha}$, то α не будет уже постоянной вел чиной. Для $Z \sim 10—12$ $\alpha \sim 0$, а для $Z \sim 13—18$ $\alpha \sim 0{,}6$.

Еще более резкие отклонения в области $Z \sim 11—13$ наблюдаются в зн чениях Φ_i — относительного количества ионов в пучке с данным зар дом i. Во всех средах значения Φ_0 и Φ_1 вблизи $Z = 12$ имеют четко выр женные минимумы. По мере возрастания i особенности в указанной о ласти Z проявляются слабее (см., например, рис. 5). Минимумы в и Φ_1 и замедление роста в газах для Φ_3 и Φ_4 с возрастанием Z вбли $Z = 12$ означает уменьшение ширины распределения σ. Как видно рис. 6, для ионов магния величина σ имеет минимальное значение. Д $Z > 10$ ширина распределения в твердых веществах по сравнению с г зами начинает увеличиваться. Это различие доходит до 40 и 50% для ион Ar и Kr, соответственно.

Нарушение плавной зависимости $\bar{i}$ и Φ_i от Z связано с тем, что в о ласти $Z = 11{\div}13$ начинается заполнение третьей электронной оболочк Следует отметить, что в газах указанные отклонения проявляются на более сильно в ширине распределения σ, а в твердых веществах — в вел чине среднего заряда и, тем самым, в величине средних потерь энерги

Равновесное распределение зарядов в ионном пучке зависит от сеч ний потери Q_n и захвата Q_3 электронов. Измерения этих сечений пок зали, что зависимость Q_n и Q_3 от заряда ядра ионов Z является не м нотонной (рис. 7). В области $Z = 10{\div}12$ сечения потери и захвата эле тронов имеют минимум, причем глубина минимума зависит от заряда иона Минимум Q_n объясняется максимумом в величине энергии связи эле тронов, а минимум Q_3 — наименьшим размером иона и наименьшей личиной энергии связи захватываемого электрона.

Полученные результаты подтверждают необходимость учитывать вли ние периодической структуры электронной оболочки ионов на величи $\bar{i}$ и $\overline{i^2}$, необходимые для расчета средних потерь энергии ионов в веществ

Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского гос. университета им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Николаев В. С., Дмитриев И. С., Фатеева Л. Н., Тепло Я. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 33, 1325 (1957).
2. Теплова Я. А., Николаев В. С., Дмитриев И. С., Фате ва Л. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 33, 894 (1959).
3. Николаев В. С., Дмитриев И. С., Теплова Я. А., Фате Л. Н., Сб. Ускорители.— Атомиздат, 1960.
4. Экспериментальная ядерная физика. Под ред. Э. Сегре, т. 1.— ИЛ, М., 1956.
5. Богаардт М., Виньерон Л., Сб.: Фотографический метод в ядер физике, стр. 164.— ИЛ, М., 1952.

Материалы
III Совещания по сегнетоэлектричеству

(Москва, 25—30 января 1960 г)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

В. И. КЛЯЧКИН

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СЕГНЕТО- И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

В целях преодоления недостаточности модельных теорий [1— использующих неадэкватный аппарат газовой статистики Больцмана д исследования кристаллов, мы в данной работе поставим задачу изучен физических особенностей фазовых переходов в сегнетоэлектриках на с нове использования статистического метода Боголюбова [5]. Эти перехо мы будем трактовать как эффекты статистического упорядочения в пр странстве ионных смещений. Нам представляется, что основанный на д намических принципах статистики Гиббса метод частичных функц Боголюбова позволит обойти затруднения модельного порядка и да возможность связать известные термодинамические соотношения общ теории фазовых переходов со структурой кристалла.

Будем исходить из следующей физической картины теплового движ ния ионов в кристалле в температурной области, лежащей вблизи фаз вого перехода, причем ограничимся рассмотрением сегнетоэлектрик структуры перовскита (наиболее хорошо изученным представителем эт группы является титанат бария). Состояния, отвечающие областям $T >$ и $T<\theta$, отличаются друг от друга различным типом устойчивой криста лической структуры: в области $T>\theta$ мы имеем кубическую структур в области $T<\theta$ — тетрагональную, иногда (для антисегнетоэлектрико обладающую сверхструктурой.

В кубической области ионы совершают гармоническое (или ангарм ническое) колебательное движение вокруг узлов кубической структур в потенциальном поле, обладающем кубической симметрией. При эт система, как известно из теории решеток, может быть представлена виде совокупности независимых гармонических осцилляторов с некот рым набором собственных частот ν_i (для ангармонических колебан различные осцилляторы оказываются энергетически связанными). К лебательный спектр системы полностью определяется характером сил вых связей, существующих между ионами в этой структуре. В облас $T<\theta$, где структура изменяется и становится тетрагональной, меняет и колебательный спектр системы вследствие изменения набора собстве ных частот ν_i. Однако в области фазового перехода при $T\approx\theta$ структу становится рыхлой и неустойчивой; это означает, что отдельные ио имеют известную возможность смещаться из своих положений равно сия. Такого рода рыхлость структуры проявляется прежде всего в то что центры равновесия, относительно которых совершается колебате ное движение, уже не обладают при $T\approx\theta$ регулярностью кубической и тетрагональной кристаллической структуры.

Если исходить из первоначально устойчивой при $T>\theta$ кубическ структуры, то физическая картина теплового движения в области $T\approx$ может быть описана, если считать, что каждый ион сместился на неко рое расстояние $\vec{\rho}$ из первоначального узла кубической структуры и вершается колебательное движение вокруг нового центра с некотор частотой.

Так как в нашу задачу не входит исследование колебательных спект- з ионов относительно смещенных положений равновесия, то мы не будем дить нормальные координаты, применение которых целесообразно правдано для построения динамической теории, основанной на анали- еских решениях уравнений движения. При построении же интересую- й нас статистической теории введение нормальных координат не ляется обязательным, поскольку все интересующие нас средние значе- я, очевидно, инвариантны по отношению к каноническому преобразо- нию координат. Кроме того, чисто методически, представляет интерес строение уравнений, которые позволили бы определять средние зна- ния, не прибегая к условию малости ионных смещений сравнительно постоянной решетки. Не вполне ясно, насколько это условие, являю- еся исходным моментом при введении нормальных координат, будет полняться в области фазового перехода, где структура является рыхлой неустойчивой.

Нашей задачей будет являться изучение процесса статистического орядочения ионных смещений и возникновения в этой связи нового па кристаллической структуры в области ниже температуры Кюри. Применительно к задаче о сегнетоэлектриках типа перовскита это орядочение означает, что при $T < \theta$ отмеченные выше смещенные центры лебаний ионов приобретут упорядоченность, соответствующую тетра- нальной структуре.

Имея в виду изложенные выше соображения, рассмотрим распределение ионных смещений в структуре с позиций статистического метода оголюбова. Заметим, что поскольку смещение иона из первоначального оложения эквивалентно появлению диполя с моментом $\vec{\mu} = z^*e\vec{\rho}$ (z^*e — фективный заряд), то имеет смысл говорить о переходе в тетрагональное стояние как об эффекте статистического упорядочения диполей $\vec{\mu}$. ри этом упорядочение, очевидно, будет состоять в том, что средняя оекция дипольного момента $\vec{\mu}$ на какую-либо кристаллическую ось значит и средняя проекция смещения иона $\langle\vec{\rho}\rangle$) окажутся не равными улю. В отличие от хорошо известной картины ланжевеновского диполь- ого газа, где усреднение ведется только по различным направлениям есткого диполя, здесь должно быть проведено усреднение и по его еличине, т. е. по всем трем координатам смещенного иона.

Такое рассмотрение дает нам право, применяя для вычисления сред- их значений аппарат классической статистики, выбрать в качестве онфигурационного пространства пространство ионных смещений $\vec{\rho}$ (или, то то же самое, — пространство дипольных моментов $\vec{\mu}$, связанных с онными смещениями).

Введем теперь в выбранном конфигурационном пространстве, согласно 5, 6], последовательность функций распределения $F_1(\vec{\rho})$, $F_2(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2)\ldots$ $.F_s(\vec{\rho}_1\ldots\vec{\rho}_s)$. Эти функции определяют вероятность того факта, что ионы , 2, 3...s сместятся из своих равновесных положений на векторы $\vec{\rho}_1$, $_2\ldots\vec{\rho}_s$.

Теперь согласно общей методике можно построить системы интегро- ифференциальных уравнений, связывающих последовательные функции аспределения

$$DF_s = LF_{s+1}\ldots, \tag{1}$$

де D и L — некоторый дифференциальный и интегральный операторы, оответственно.

Если интересоваться средним значением ионного смещения в как либо направлении $\langle x_\alpha \rangle$, то для его вычисления необходимо знание фу ции распределения первого порядка $F_1(\vec{\rho})$, связанной посредством с функцией $F_2(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2)$. Используя для решения задачи методику, раз тую в работе [6], можно получить исходные уравнения и установи условия определения температур Кюри для сегнето- и антисегнетоэле риков.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования фи ческих свойств сегнето- и антисегнетоэлектрического состояния, основа ные на изучении решений одного частного вида уравнений, полученн в работе [6], соответствующих случаю одной упорядочивающейся криста лической подрешетки из числа пяти, входящих в структуру перовски Прежде всего необходимо для этой цели определить потенциальн энергию иона в смещенном положении посредством решения уравнен (3) работы [6]. Для этого нужно разложить энергию парного взаимоде ствия ионов $U^{pq}_{ikjl}(\vec{\rho}, \vec{\rho}')$ в ряд по относительным смещениям пары ион (ikp) и (jeq), где i и j — номера ионов в данной химической подрешетк k и l — номера индексов химической подрешетки, а p и q — номера и дексов сверхструктурной подрешетки, на которые разбита химическа Произведя такие разложения вплоть до членов четвертого порядка, п лучим (с учетом внешнего электрического поля E_α):

$$W^p_k = W_\Gamma + W_{\text{АГ}} = \sum_\alpha \xi^k_\alpha x^2_\alpha - 2 \sum_\alpha \sum_q \Big[\xi^{kp,kq}_\alpha \langle x_\alpha \rangle^q_k + \\ + \frac{1}{2} q_k E_\alpha \Big] x_\alpha + \sum_\alpha \sum_\beta \varepsilon^k_{\alpha\beta} x^2_\alpha x^2_\beta \ldots, \qquad (2$$

причем

$$F^p_k(\vec{\rho}) = \lambda^p_k \exp - \frac{W^p_k(\vec{\rho})}{kT}; \quad (\lambda^p_k)^{-1} = \frac{1}{V_k} \int \exp - \frac{W^p_k(\vec{\rho})}{kT} d\vec{\rho}. \qquad (2a$$

Коэффициенты ξ^k_α, $\xi^{kp,kq}_\alpha$ и $\varepsilon^k_{\alpha\beta}$ являются структурными суммами, определ ляемыми через производные от энергии U^{pq}_{ikjl} по координатам смещенного иона, соответственно второго и четвертого порядка.

Теперь уже можно проводить интересующее нас определение средних значений $\langle x_\alpha \rangle$, $\langle x^2_\alpha \rangle$ и т. п., используя разложение по степеням ангармонического члена в энергии $W^p_k(\vec{\rho})$.

Мы не будем приводить здесь конкретных выражений для средних значений соответствующих величин. Укажем только основные результаты расчета.

1. Используя выражения для точек Кюри сегнето- и антисегнетоэлектрика (см. уравнение (10) в работе [6]) и определяя $\langle x^2_\alpha \rangle$, получаем динамические критерии существования сегнето- и антисегнетоэлектриков:

$$\xi^{kk}_{\alpha s} > \xi^k_\alpha; \; \xi^{kk}_{\alpha a} > \xi^k_\alpha; \; \xi^k_\alpha > 0, \qquad (3)$$

где $\xi^{kk}_{\alpha s}$, $\xi^{kk}_{\alpha a}$ — упругие модули для сегнето- или антисегнетоэлектрической конфигурации смещающейся подрешетки типа k (см. уравнение (10а) в работе [6]); ξ^k_α — соответствующие упругие модули этой же решетки, связанные с эффектами взаимодействия со всеми остальными решетками в структуре. Очевидно, неравенства (3) выполняются при условии сильной компенсации положительных и отрицательных вкладов в величине ξ^k_α.

2. Вычисление среднего смещения $\langle x_\alpha \rangle$ позволяет получить для него дующее выражение (при $E_\alpha = 0$):

$$\left.\begin{aligned} \langle x_\alpha \rangle^2 &= A_s(\theta_s - T) \\ \langle x_\alpha \rangle^2 &= A_a(\theta_a - T) \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

ı сегнето- и антисегнетоэлектрика (фазовый переход второго рода).

3. Обычным способом определенная величина диэлектрической воснимчивости каждой конфигурации, связанная с ионными смещениями, азывается точно совпадающей с термодинамическими выражениями нзбурга и Киттеля [7, 8]:

$$\varkappa_{i_\alpha}^k = C_k / (T - \theta_s);\ T > \theta_s;\ \varkappa_{i_\alpha}^k = \frac{1}{2} C_k / (\theta_s - T);\ T < \theta_s \tag{5}$$

ı сегнетоэлектрика и

$$\varkappa_{i_\alpha}^k = [a_k + b_k(T - \theta_a)]^{-1};\ T > \theta_a;\ \varkappa_{i\alpha}^k = [a_k + 2b_k(\theta_a - T)]^{-1};\ T < \theta_a \tag{6}$$

я антисегнетоэлектрика.

4. Изучение скачка теплоемкости показывает, что в принятом прибижении соблюдается равенство

$$\Delta C_{V_s} = \Delta C_{V_a}. \tag{7}$$

5. Исследование относительной устойчивости сегнето- и антисегнетоэктрических конфигураций позволяет сделать вывод, что

$$\Phi_s > \Phi_a \quad \text{при } \theta_a > \theta_s,$$

$$\Phi_s < \Phi_a \quad \text{при } \theta_a < \theta_s,$$

е. более выгодным является состояние, имеющее более высокую температуру Кюри (Ф — термодинамический потенциал).

Входящие в выражения (3)—(8) структурные коэффициенты могут ыть определены, если известен закон парного взаимодействия двух ионов их смещенном положении как функция относительных смещений.

Более подробные результаты численного расчета применительно BaTiO$_3$ приведены в работе [9], где устанавливаются на основе сравнения с опытом недостатки приближения с одной смещающейся решеткой указывается, что использование представления о двух и более смещающихся подрешетках позволяет качественно согласовать теорию и эксперимент для титаната бария.

Считаю приятным долгом выразить благодарность Г. А. Смоленскому постоянный интерес к работе.

Литература

Slater I. G., Phys. Rev., 78, 748 (1950).
Devonshire, A. F. Phil. Mag., 40, 1040 (1949).
Tikagi V., Proc. Inst. Conf. of Theor. Phys., 824, Tokyo (1954).
Смоленский Г. А., Козловский В. Х., Ж. техн. физ., 33, 445 (1953).
Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статической физике, ГИТТЛ, М.— Л., 1946.
Клячкин В. И., Физика твердого тела, 1, 1874 (1959).
Гинзбург В. Л., Ж. эксперим. и теор. физ., 15, 739 (1945).
Kittel G., Phys. Rev., 82, 729 (1951).
Клячкин В. И., Физика твердого тела, 3, № 1 (1961).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1

В. Л. ИНДЕНБОМ

К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Используя результаты развитой Ландау теории фазовых перехо
второго рода [1], термодинамическая теория сегнетоэлектричества
исследует сегнетоэлектрические фазовые переходы при помощи разло
ния термодинамического потенциала в ряд по четным степеням компон
тов вектора поляризации $\vec{P}$:

$$\Phi(\vec{P}) = \Phi_0 + \alpha_{ij}P_iP_j + \beta_{ijkl}P_iP_jP_kP_l + \dots$$

В зависимости от температурного хода коэффициентов в разложении
кристалл может испытывать переход как второго, так и первого рода.

Однако само разложение типа (1) появляется в теории Ландау ли
после того, как из рассмотрения исключаются все варианты, при котор
симметрия кристалла запрещает фазовые переходы второго рода. Ес
нас интересуют все возможные типы сегнетоэлектрических фазовых пер
ходов, мы не можем отбрасывать эти варианты и ограничиваться разл
жением (1). Более того, как было уже отмечено в работе [3], ко мног
сегнетоэлектрическим фазовым переходам (в том числе ко всем переход
с изменением числа атомов в элементарной ячейке кристалла) вообще
применимо исходное предположение термодинамической теории сегнет
электричества о том, что дополнительным параметром, описывающ
фазовый переход, служит поляризация.

Рассмотрим более подробно оба типа сегнетоэлектрических фазов
переходов, не охватываемых обычной теорией.

1. Сегнетоэлектрические фазовые переходы, для которых параметром служит поляризация

Прежде всего конкретизируем теорию Ландау для того случая, ког
параметрами, определяющими изменение симметрии кристалла при фаз
вом переходе, служат компоненты вектора поляризации P_i. Особ
случаи в теории Ландау могут возникнуть лишь тогда, когда величин
P_i под воздействием операций симметрии данного кристаллического клас
преобразуются друг через друга (т. е. преобразуются по многомерном
неприводимому представлению точечной группы симметрии). Эти случа
отвечают кубическим кристаллам (P_x, P_y и P_z преобразуются по общем
трехмерному представлению) и одноосным кристаллам (P_x и P_y прео
разуются по общему двумерному представлению). Сегнетоэлектрическ
переходы в двуосных кристаллах, а также переходы в одноосных кр
сталлах с появлением поляризации вдоль оси никаких осложнений
вызывают.

Чтобы симметрия кристалла допускала сегнетоэлектрический фазов
переход второго рода, необходимо выполнение двух условий:

1) состояние кристалла в точке перехода должно быть устойчивы
поэтому в разложении термодинамического потенциала Ф по величина
P_i должны отсутствовать инварианты третьего порядка (составленные

понентов P_x, P_y и P_z для кубических и из компонентов P_x и P_y одноосных кристаллов);

2) переход должен давать однородный, а не слоистый кристалл; тому в разложении Ф должны отсутствовать инварианты типа

$$\left(P_i\frac{\partial P_j}{\partial x_k} - P_j\frac{\partial P_i}{\partial x_k}\right).$$

Простоты ради будем составлять инварианты типа 1) и 2) из всех трех понентов вектора поляризации. Тогда особому исследованию подле- г лишь те случаи, когда симметрия параэлектрической фазы не обес- ивает обращения в нуль всех компонентов двух тензоров третьего га: а) симметричного по всем индексам; б) антисимметричного по ой паре индексов. Ниже выписаны соответствующие инварианты для х непироэлектрических классов.

Инвариант $P_xP_yP_z$. Допускается классами D_2, D_{2d}, S_4, T, T_d. лассе D_2 (двуосный кристалл!) этот инвариант не вызывает осложнений, : как переход определяется одним из компонентов вектора поляри- ции (например, сегнетова соль). В классе D_{2d} появление поляризации плоскости базиса вызывает возникновение вторичной поляризации оль главной оси. При переходе второго рода P_x и P_y по мере удале- я от точки Кюри θ должны возрастать пропорционально $\sqrt{\theta - T}$, а — пропорционально $(\theta - T)$. Конец вектора спонтанной поляризации мере понижения температуры должен описывать параболу, касаю- уюся базисной плоскости. Если поляризация возникает вдоль главной и (пример — KH_2PO_4) инвариант $P_xP_yP_z$ определяет особен- сти поведения диэлектрической постоянной в плоскости базиса. Анало- чные эффекты должны наблюдаться в кристаллах класса S_4, допу- ающего инварианты $P_xP_yP_z$ и $P_z(P_x^2 - P_y^2)$.

В классах T и T_d инвариант $P_xP_yP_z$, как уже указывалось в моно- афии [4], запрещает сегнетоэлектрический фазовый переход второго ода. Благодаря несимметричности термодинамического потенциала фа- вый переход первого рода может при этом обладать рядом специфи- ских особенностей по сравнению с фазовым переходом первого рода титанате бария. К сожалению, единственный известный пример орацит — класс T_d) недостаточно изучен экспериментально.

Инвариант $P_x(3P_y^2 - P_x^2)$ допускается классами D_3, D_{3h} и C_{3h}. оследний класс (в зависимости от выбора осей в плоскости базиса) опускает также инвариант $P_y(3P_x^2 - P_y^2)$. В результате в классах D_3, D_{3h} C_{3h} сегнетоэлектрические фазовые переходы второго рода могут про- сходить лишь в случае возникновения поляризации вдоль главной оси.

Инвариант $\left(P_x\frac{\partial P_y}{\partial z} - P_y\frac{\partial P_x}{\partial z}\right)$ допускается классами D_3, D_4 и D_6. оэтому в этих классах сегнетоэлектрические фазовые переходы второго ода должны сопровождаться появлением поляризации вдоль главной си. При возникновении поляризации в плоскости базиса кристалл знутри доменов) может разбиваться на слои, параллельные базису.

Инвариант $\vec{P}\cdot\mathrm{rot}\vec{P}$. Допускается кубическими классами T и O. результате в этих классах сегнетоэлектрические фазовые переходы торого рода запрещены, а при фазовых переходах первого рода, сопро- ождающихся слабым искажением решетки, возможно расслоение кри- талла внутри доменов.

Итак, из одноосных непироэлектрических кристаллов лишь кристаллы лассов C_{4h}, D_{4h}, S_6, D_{3d}, C_{6h}, D_{6h}, а из кубических кристаллов лишь ристаллы классов T_h и O_h, описываются разложением (1). Для всех стальных одноосных и кубических кристаллов должны быть дополнительно учтены перечисленные выше инварианты. Дополнив этими ин риантами разложение (1), мы получим полный набор всех возможн сегнетоэлектрических переходов, для которых параметром служит по ризация.

2. Сегнетоэлектрические фазовые переходы, для которых поляризация не служит параметром перехода

Из того, что сегнетоэлектрический фазовый переход приводит к по лению спонтанной поляризации, отнюдь не следует, что поляризац служит параметром, описывающим переход. В качестве примера укаж на допускаемые теорией Ландау фазовые переходы второго рода (изменения числа атомов в элементарной ячейке кристалла

$$C_{3h}(E_u) \rightleftarrows C_1;\ D_{3h}(E'') \rightleftarrows C_2;\ D_{3h}(E'') \rightleftarrows C_s;$$

$$T_d(F_1) \rightleftarrows C_3;\ C_{6h}(E_{1u}) \rightleftarrows C_2.$$

В скобках указано представление, по которому преобразуются параметр описывающие данный переход и определяющие характер изменения си метрии кристалла. Первые четыре примера — ферромагнитные переход Параметром служит намагниченность (в классах C_{3h} и D_{3h} — намагн ченность в плоскости базиса). Электрическая поляризация появляет как вторичный эффект. По мере удаления от точки Кюри намагниче ность возрастает пропорционально $\sqrt{\theta - T}$, а электрическая поляриз ция — пропорционально $(\theta - T)$. В последнем примере поляризация возникает как эффект третьего порядка по параметру несимметричност и растет пропорционально $(\theta - T)^{3/2}$ (в отличие от перехода $C_{6h}(A_u) \rightleftarrows C$ когда $P_z \sim \sqrt{\theta - T}$).

Если пироэлектрическая фаза возникает в результате фазового пер хода с изменением числа атомов в элементарной ячейке кристалл такой сегнетоэлектрический переход заведомо не может быть описа с помощью вектора поляризации, ибо параметром перехода здесь не може служить никакая векторная или тензорная величина [3]. Следовательн и спонтанная поляризация в этом случае может быть лишь эффекто второго (или более высокого) порядка.

В качестве примера укажем на исследованные Любарским [5] сегне тоэлектрические переходы второго рода из фазы с симметрией C_{4h}^6. Кром обычных переходов, связанных с появлением поляризации вдоль главно оси ($C_{4h}^6 \rightleftarrows C_4^6$) и в плоскости базиса ($C_{4h}^6 \rightleftarrows C_s^4$), симметрия кристалла доп скает фазовый переход $C_{4h}^6 \rightleftarrows C_4^2$ с удвоением объема элементарной ячейк При этом, как можно убедиться, поляризация P_z определяется квадр тичной комбинацией параметров, описывающих переход, и возрастает п мере удаления от точки Кюри пропорционально $(\theta - T)$, а не $\sqrt{\theta -}$

Во всех случаях, когда поляризация не служит параметром сегнет электрического превращения, переход происходит не в высшую подгрупп исходной пространственной группы, допускающую спонтанную поляр зацию*, а в подгруппу с более низкой симметрией. По-видимому, свыш половины всех известных сегнетоэлектрических переходов относит именно к этому классу, не охватываемому обычной теорией сегнетоэле тричества. Для описания подобных переходов можно использовать те

---

* Условие перехода в высшую подгруппу, допускающую спонтанную поляриз цию, является следствием исходного предположения термодинамической теории сегн тоэлектричества [2] о том, что дополнительным параметром, описывающим перехо является поляризация. Именно это (и только это) следствие обычной теории использ ется иногда для составления таблиц «возможных сегнетоэлектрических пер ходов».

о [3], если сохраняется число атомов в элементарной ячейке. В против-
случае для описания перехода необходимо привлечь представления
остранственных групп.

* * *

На конференции в дискуссии по нашему докладу фигурировал ряд
имеров такого температурного хода спонтанной поляризации, который,
-видимому, отвечает развиваемой теории. Однако обсуждавшиеся
сperиментальные данные, на наш взгляд, нуждаются еще в уточнении.

Автор глубоко благодарен В. А. Копцику за постановку соответ-
зующих исследований.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Литература

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, стр. 428, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1951.
2. Гинзбург В. Л., Усп. физ. наук, 38, 490 (1949).
3. Инденбом В. Л., Кристаллография, 5, 115 (1960).
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Электродинамика сплошных сред, стр. 121, М., 1957.
5. Любарский Г. Я., Теория групп и ее применение в физике, стр. 122, Физматгиз, М., 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

В. Г. ГРАНОВСКИЙ

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, ОБЛАДАЮЩИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

В связи с ростом технических применений твердых растворов, обл дающих сегнетоэлектрическими свойствами, повышается интерес и к теоретическому исследованию. Учитывая определенные достижения те модинамической теории сегнетоэлектриков типа титаната бария, бы сделана попытка распространить полученные результаты на твердые ра творы сегнетоэлектриков типа титаната бария с изоморфными веществам В работе [1] получены зависимости от состава твердого раствора некоторь коэффициентов разложения термодинамического потенциала в ряд степеням поляризации

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}\beta P^4 + \frac{1}{3}\gamma P^6 + \ldots \qquad ($$

Если рассматривать ряд твердых растворов с одной и той же обще основной компонентой (например $BaTiO_3$), то в случае фазового переход первого рода для α и β в [1] получены выражения (зависимость β от тем пературы не учитывается):

$$\alpha = \alpha_{\theta_0}[1 + \xi ax(\eta ax + x - 2)] + \alpha'_{\theta_0}[T - \theta_0(1 - ax)], \qquad (2$$

$$\beta = \beta_0\sqrt{1 + \xi ax(\eta ax + x - 2)}, \qquad (3$$

где a — постоянная твердого раствора, определяющая химический соста раствора; x — концентрация; ξ и η — параметры, постоянные в предела одного ряда твердых растворов; $\theta_0 = \theta_{x=0}$ и $\beta_0 = \beta_{x=0}$. Здесь и ниже принимается, что переход из одной фазы в другую происходит лишь тогда когда первая фаза теряет устойчивость [2].

Используя (2) и (3), исследуем зависимость формы петли гистерезис от состава твердого раствора. Величины температурных интервалов определенные в [2] для титаната бария с учетом геометрической формы петли гистерезиса, а также коэрцитивные напряженности электрическог поля внутри этих интервалов, могут быть найдены с помощью (2) для любого твердого раствора. Температурный интервал, внутри которого в отличие от обычной петли гистерезиса, для малых значений поляризации возможно существование однозначной зависимости между электрическим полем и поляризацией $T_{12} < T < 0{,}2\,(4\theta + T_{12})$ (T_{12}— температур перехода из несегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую) температурный интервал, внутри которого петля гистерезиса имее форму «двойной петли гистерезиса» $\theta < T < 0{,}8\,(2{,}25\,\theta - T_{12})$, одинаков зависят от состава твердого раствора. Величина этих интервалов с учетом того, что $T_{12} = \theta - \frac{\alpha_\theta}{\alpha'_\theta}$ [2], равна $0{,}8\,\frac{\alpha_{\theta_0}}{\alpha'_{\theta_0}}\,[1 + \xi ax(\eta ax + x - 2)]$, а тем пературный интервал $0{,}2\,(4\theta + T_{12}) < T < \theta$, внутри которого петля гистерезиса испытывает перегиб, равен $0{,}2\,\frac{\alpha_{\theta_0}}{\alpha'_{\theta_0}}[1 + \xi ax(\eta ax + x - 2)]$. При $a >$ с увеличением концентрации до значения $x_m = \frac{1}{1+\eta a}$ величина всех рас-

)тренных интервалов уменьшается, но ни один из них не обращается нуль (по крайней мере в случае твердых растворов на основе $BaTiO_3$). случае же фазового перехода второго рода эти интервалы равны нулю, ; как $\alpha_{\theta_0} = 0$. Таким образом, приближение концентрации к величине и связанное с этим уменьшение интервалов приводят к тому, что при эм все более отчетливо проявляются черты фазового перехода второго да. Этот факт уже отмечался из экспериментальных соображений [3]. такому же выводу приводит и уменьшение температурного интервала $-T_{12}$, внутри которого возможен температурный гистерезис.

Выражение для коэрцитивной напряженности электрического поля я двух первых температурных интервалов получено в [2] и может ть представлено в виде

$$E_к = -2\sqrt{\frac{3}{5}}\,\frac{(-\beta)^{3/2}}{\gamma^{3/2}}\left(\frac{6}{25} - \frac{\alpha\gamma}{\beta^2}\right) =$$

$$4\sqrt{-\frac{0{,}6\,\alpha_{\theta_0}}{\beta_0}}\,[1 + \xi ax(\eta ax + x - 2)]^{\frac{1}{4}}\,\{0{,}04\alpha_{\theta_0}[1 + \xi ax(\eta ax + x - 2)] +$$

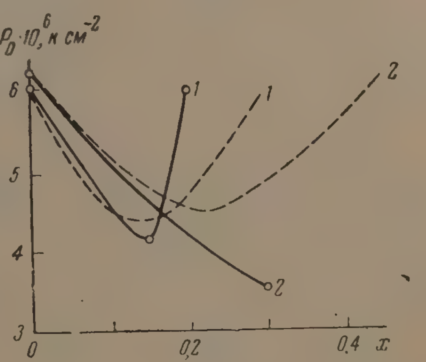
$$+ \alpha'_{\theta_0}[T - \theta_0(1 - ax)]\}, \qquad (4)$$

для третьего интервала в виде

$$E_к = \sqrt{-\frac{2\beta}{\gamma}}\,\alpha'_\theta(T - \theta) = 2\alpha'_{\theta 0}\sqrt{-\frac{2\alpha_{\theta_0}}{\beta_0}}\,[1 + \xi ax(\eta ax + x - 2)]^{\frac{1}{4}} \times$$

$$\times [T - \theta_0(1 - ax)] = E_{к0}[1 + \xi ax(\eta ax + x - 2)]^{\frac{1}{4}}\left(1 + \frac{\theta_0 ax}{T - \theta_0}\right), \qquad (5)$$

е $E_{к0}$ — коэрцитивная сила при $x = 0$. Но наибольший интерес представляет зависимость формы петли гистерезиса от состава твердого рас-ора для температур $T < T_{12}$ в случае фазового перехода первого рода іля температур $T < \theta$ в случае фазо-›го перехода второго рода форма пет-і гистерезиса будет такой же). Оказы-ается, что коэрцитивную силу при ом можно приближенно вычислять по ›рмуле (5). Из (4) и (5) можно заклю-іть, что в любых температурных ин-рвалах на одинаковых расстояниях : θ с приближением концентрации к $_n$ коэрцитивная сила уменьшается и ›стигает минимума при $x = x_m$.



Для более полного описания петли істерезиса можно получить зависи-ость спонтанной поляризации от со-гава твердого раствора. В принятом риближении (β не зависит от температуры) спонтанная поляризация ожет быть представлена в виде (учитывая, что $\beta^2 = 4\alpha_\theta\gamma$ [4]):

$$P^2 = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma} = \frac{\sqrt{\alpha_\theta} + \sqrt{\alpha'_\theta(\theta - T)}}{\sqrt{\gamma}} = P_\theta^2\left[1 + \sqrt{\frac{\alpha'_\theta}{\alpha_\theta}\,(\theta - T)}\right], \qquad (6)$$

це $P_\theta^2 = -\dfrac{2\alpha_\theta}{\beta}$ — спонтанная поляризация при температуре фазового ерехода. Отсюда видно, что с увеличением концентрации до величины x_m ри $a > 0$ P^2 уменьшается. Таким образом, можно проследить за изме-ением формы петли гистерезиса при изменении состава твердого раство-а. На рисунке в качестве примера показана зависимость P от x для

Ba(Ti, Zr)O$_3$ и (Ba, Sr)TiO$_3$ (соответственно, кривые *1* и *2*). Для сравне приведены экспериментальные данные (сплошные линии), взятые из бот [5, 6].

Одним из параметров, характеризующих степень нелинейности сегне электриков, является наклон реверсивной характеристики диэлектри ской проницаемости. В работе [4] получена зависимость поляризации приложенного электрического поля. Используя эту зависимость, выра ние для крутизны реверсивной характеристики можно, ограничива членами низшего порядка малости, записать в виде

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial E}\right)_T = -\frac{7\beta P^2 + 10\alpha}{16P(\beta P^2 + 2\alpha)^3} = -\frac{\sqrt{-\beta}\left[2\sqrt{\alpha_\theta} + 7\sqrt{\alpha_\theta'(\theta - T)}\right]}{64\sqrt{2}\left[\alpha_\theta\alpha_\theta'(\theta - T)\right]^{3/2}} .$$

Из (7) видно, что с ростом напряженности электрического поля ε убыва С приближением к температуре θ крутизна реверсивной характеристи растет. Зависимость $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial E}\right)_T$ от состава твердого раствора можно изучи воспользовавшись формулами (2) и (3). В случае положительной постоя ной твердого раствора с приближением к концентрации x_m крутиз реверсивной характеристики на одинаковых расстояниях от θ растет при $x = x_m$ достигает максимальной величины. В случае же отрицател ной постоянной твердого раствора крутизна реверсивной характеристи уменьшается с увеличением концентрации до величины x_m.

Таким образом, твердый раствор с концентрацией x_m при $a > 0$ обл дает целым рядом экстремальных свойств (в пределах ряда твердых ра творов, к которому он принадлежит): наименьшей коэрцитивной сило наименьшей спонтанной поляризацией, наибольшей диэлектрическо проницаемостью, наибольшей крутизной реверсивной характеристи и целым рядом экстремальных электроупругих свойств [1]. В то же врем увеличение a при $a > 0$, как легко видеть из (1), увеличивает максимал ные (или уменьшает минимальные) значения этих физических величи

Количественная проверка приведенных формул затруднена больши разбросом экспериментальных результатов, опубликованных разным авторами. Однако на основе полученных результатов представляется во можной предварительная оценка диэлектрических свойств твердых ра творов.

Надо отметить, что в случае фазового перехода второго рода нельз еще сделать определенных выводов о зависимости диэлектрических свойст твердых растворов от состава, так как остается невыясненной зависимост от состава коэффициента β.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубоку благодарность А. Л. Ходакову за руководство работой.

Ростовский-на-Дону
гос. университет

Литература

1. Грановский В. Г., Сборник научных работ РГУ, 1961.
2. Холоденко Л. П., Кристаллография, 1, 393 (1956).
3. Triebwasser S., Phys. Rev., 114, 63 (1959).
4. Холоденко Л. П., Ж. эксперим. и теор. физ., 31, 1035 (1956).
5. Смоленский Г. А., Тарутин Н. П., Грудцин Н. П., Ж. тех физ., 24, 1534 (1954).
6. Смоленский Г. А., Розгачев К. И., Ж. техн. физ., 24, 1751 (1954

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. Н. КРАЙНИК

ВНУТРЕННИЕ ПОЛЯ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ В НЕКОТОРЫХ ЕГНЕТО- И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДЕЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ $BaTiO_3$

Электростатические силы, действующие на ионы в кристаллической петке, являются одним из важнейших факторов, обусловливающих осительную стабильность сегнето- и антисегнетоэлектрического со- яний. Для того чтобы попытаться объяснить возникновение сегнето- и антисегнетоэлектричества в конкретных случаях твердых растворов основе антисегнетоэлектриков, полезно рассмотреть зависимость вну- энних полей от параметров ионов, входящих в кристаллическую решетку тисегнето- и сегнетоэлектриков типа перовскита. Чем больше вели- ны внутренних полей, тем стабильнее, при прочих равных условиях, уктура, обладающая спонтанной поляризацией.

В [1] произведено сравнение коэффициентов, входящих в выражения ектростатических сил, действующих на ионы в сегнетоэлектрической уктуре типа $BaTiO_3$ и одной из антисегнетоэлектрических структур ависимости от электронных поляризуемостей ионов α. В [2] содержатся зультаты вычисления внутренних полей в сегнетоэлектриках при раз- чных значениях α и объема ячейки V. В [3] произведено сравнение утренних полей, вычисленных по методу [4], действующих в двух моде- х антисегнетоэлектрических структур, с одной стороны, и в сегнетоэ- ктрической структуре типа $BaTiO_3$, с другой, при различных значениях ляризуемостей ионов и объема элементарной ячейки.

В рассмотренных моделях антисегнетоэлектрических структур по- , действующие на угловые ионы (ионы А в соединении ABO_3 со струк- рой перовскита) равны нулю, так как эти ионы лежат посредине между оями антипараллельных диполей. В реальных антисегнетоэлектриках блюдаются значительные сдвиги угловых ионов, следовательно, вну- енние поля, действующие на эти ионы, отличны от нуля. Представляет терес рассмотрение такой модели антисегнетоэлектрической структуры, которой поля, действующие на угловые ионы, не равны нулю. Кроме го, рассмотрение нескольких различных моделей позволит с большей ределенностью установить, имеется ли общая закономерность в за- симости относительной устойчивости сегнето- и антисегнетоэлектриче- ого состояний от параметров ионов.

Было произведено вычисление коэффициентов, входящих в выражения утренних полей в антисегнетоэлектрической структуре, схематически ображенной на рис. 1, и сравнение их с соответствующими коэффициен- ми в сегнетоэлектрической структуре типа $BaTiO_3$. Спонтанная поля- зация создается угловыми ионами А и ионами кислорода O_{III} (рис. 2). ля, действующие на ионы В, O_I и O_{II}, равны нулю.

Вычисление полей в зависимости от поляризуемостей ионов и объема ементарной ячейки производилось по методу Кинасе [4] при значениях руктурных коэффициентов для кубической решетки в несмещенных ложениях ионов, использованных в [4]. За исходные параметры были иняты поляризуемости ионов, использованные в [5] для $BaTiO_3$, и объем

ячейки, равный $64 \cdot 10^{-24}$ см^3. В каждом случае изменялся какой-либо од
параметр, остальные параметры оставались равными исходным. Чт
использовать структурные коэффициенты для кубической решетки, ре
исходной элементарной ячейки были удвоены и новая элементарная яч
ка содержала 8 «молекул».

Кристаллическая решетка рассматривалась состоящей из точечн
зарядов и точечных дипольных моментов, помещенных в положен
занимаемые ионами. Предполагалось, что заряды угловых и центральн
катионов и анионов относятся, соответственно, как (+1) : (+2) : (—

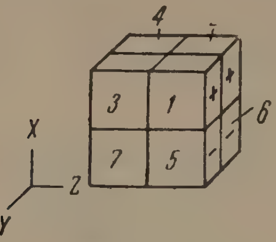


Рис. 1

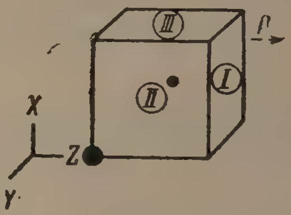


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение элементарной ячейки, содержащей 8 исходных элементарных ячеек структуры типа перовскита, для которой производился расчет внутренних полей. Значки + и — соответствуют положительному и отрицательному направлению спонтанной поляризации, создаваемой ионами A и O_{III}

Рис. 2. Обозначения ионов в исходной элементарной ячейке структуры типа перовскита: ● — ион B; ● — ион A; *I* — ион O_I, *II* — ион O_{II}; *III* — ион O_{III}

Данные предположения являются весьма грубыми, поэтому результа
расчета могут рассматриваться только как полуколичественные. Одна
точность расчета кажется достаточной для нахождения тенденции изм
нения относительной стабильности сегнето- и антисегнетоэлектрическ
структур.

Уравнения внутренних полей, действующих на угловые ионы (E'_A)
ионы кислорода O_{III} ($E'_{O_{III}}$), имеют вид

$$E'_A = \frac{1}{\varepsilon_0}\,\frac{1}{8}\,[(q+p)(v_0+v)+(4m+4h)(x_{02}+x_2)],$$

$$E_{O_{III}} = \frac{1}{\varepsilon_0}\,\frac{1}{8}\,[(q+p)(x_{02}+x_2)+8(p-q)x_{02}+(4m+4h)(v_0+v)],$$

где q, p, m и h — соответственно структурные коэффициенты

$$S_z(00\,{}^1/_2),\ -S_z({}^1/_2\,{}^1/_2\,0),\ S_z(0\,{}^1/_4\,{}^1/_4)\ \text{и} -S_z({}^1/_2\,{}^1/_4\,{}^1/_4);$$

v и x_2 — электронные поляризации ионов A и O_{III}; v_0 и x_{02} — ионн
поляризации ионов A и O_{III}, принятые равными произведениям заряд
ионов на их смещения из положений в кубической решетке:

$$\varepsilon_0 = 10^{-9}/(36\pi)\ \mathrm{F\ м^{-1}}.$$

Решение уравнений (1) имеет вид

$$v = \gamma_{vv}\cdot v_0 + \gamma_{vx_2}\cdot x_{02},$$
$$x_2 = \gamma_{x_2v}\cdot v_0 + \gamma_{x_2x_2}\cdot x_{02}.$$

Результаты сравнения соответствующих величин γ_{ij} для сегне
и антисегнетоэлектрической структуры при изменении поляризуемос
кислорода и объема элементарной ячейки сведены в таблицу. Из табли

но, что относительная стабильность данной антисегнетоэлектрической уктуры по сравнению с сегнетоэлектрической возрастает при умень- ии поляризуемости кислорода и при увеличении объема элементарной йки. Эти результаты находятся в качественном согласии с [1 и 3].

Отношение разности значений коэффициентов γ для сегнето- и антисегнетоэлектрической структуры в % к значению коэффициентов в сегнетоэлектрической структуре:

$$k_{ij}=\frac{\gamma\ j_{\text{сегн}}-\gamma_{ij\,\text{ант}}}{\gamma\ ij_{\text{сегн}}}$$

Значения параметров	k_{vv},	k_{vx_2},	k_{x_2v}	$k_{x_2x_2}$
Исходные параметры, использованные в [5] $\alpha_A^0, \alpha_0^0, V^0$	+25,2	+48,9	—2,2	5,6
$\alpha_0=0{,}5\alpha_0^0$; $\alpha_A=\alpha_A^0$; $V=V^0$	+14,7	+37,8	—5,0	+3,9
$V=3{,}75^3\text{Å}^3=0{,}822\,V^0$; $\alpha_A=\alpha_A^0$; $\alpha_0=\alpha_0^0$	+33	+55,3	+10,6	+19,3

Таким образом, сравнение относительной стабильности трех различ- х антисегнетоэлектрических структур и сегнетоэлектрической струк- ры типа BaTiO$_3$, оцененной по величине внутренних полей, показало чественно совершенно одинаковую зависимость от поляризуемости слорода и объема элементарной ячейки. Поэтому можно прелполагать, полученные зависимости справедливы также и для реальных антисег- тоэлектрических структур.

Согласно [6], поляризуемость кислорода в простых окислах возрастает и увеличении занимаемого им объема. В структуре типа перовскита личие кислородных октаэдров является важнейшей отличительной осо- нностью, обеспечивающей, при выполнении ряда условий, возникно- ние сегнето- и антисегнетоэлектричества. Поэтому можно предполагать, о поляризуемость кислорода в первую очередь будет определяться ловиями упаковки ионов в октаэдре и будет зависеть от расстояния — О скорее, чем от А — О.

Обсудим вопрос о величине радиуса кислорода, оцененного из рас- ояния В — О, считая ионы кислорода сжимаемыми, а радиусы катионов неизменными и равными табличным значениям. Такое предположение ляется достаточно обоснованным, так как в соединениях, в которых епень гомеополярности химических связей не превышает 50%, ионные диусы катионов изменяются гораздо меньше, чем радиусы анионов м., например, [7]).

В соединениях со структурой перовскита, в которых возникают анти- гнетоэлектрические фазы, структурный фактор $t < 1$* и размер иона В ревышает размер октаэдрической пустоты. Следовательно, ионы кисло- рда в направлении В — О «зажаты» сильнее, чем в направлении А — О, ричем степень «зажатия» будет возрастать, а размер кислорода умень- аться при уменьшении размеров углового иона А и увеличении размеров ентрального иона В (т. е. при уменьшении t). Сопоставление размеров она кислорода, оцененных из расстояний В — О для ряда соединений структурой перовскита, подтвердило правильность этих соображений том случае, когда катионы В имеют электронную оболочку благород- ого газа.

---

* Согласно [8], $t=\frac{R_A+R_0}{(R_B+R_0)\sqrt{2}}$, где R_A, R_B и R_0 — радиусы ионов.

Можно предполагать, что при уменьшении размеров ионов кислор оцененных из расстояния В — О, его поляризуемость будет уменьшать Это, как следует из сравнения внутренних полей, увеличивает стаби ность антисегнетоэлектрического состояния по отношению к сегнетоэл трическому. Такое предположение позволяет, по-видимому, объясни почему антисегнетоэлектрическое состояние в кристаллах со структу перовскита возникает при $t < 1$, а также помогает понять одну из п чин возникновения сегнетоэлектрических фаз в твердых растворах основе антисегнетоэлектриков $PbZrO_3$ и Pb_2MgWO_6 при увеличении

В заключение считаю своим приятным долгом выразить признате ность Г. А. Смоленскому за обсуждение результатов.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Литература

1. Takagi Y., Proc. Internat. Confer. of Theor. Phys., Tokyo, 824 (1954).
2. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Соловьев С. П., Зубов Ю. Кристаллография, 3, № 4, 473 (1958).
3. Крайник Н. Н. Физика твердого тела, 2, № 5, 993 (1960).
4. Kinase W. Progr. Theor. Phys., 13, № 5, 529 (1955).
5. Slater J. C. Phys. Rev., 78, 748 (1950).
6. Tessman J. R., Kahn A. H., Shockley W., Phys. Rev., 92, 8 (1953).
7. Бацанов С. С. Ж. физ. химии, 30, 12, 2640 (1956).
8. Goldschmidt V. M., Barth T., Lunde G., Skrifter Norske Videnska Acad., Oslo, J. Mat. Natur. Klasse, 7, 21 (1925).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. П. СОЛОВЬЕВ, Ю. Н. ВЕНЕВЦЕВ, Г. С. ЖДАНОВ и В. В. ИВАНОВА

МЕТОД РАСЧЕТА ВНУТРЕННИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В СЛОЖНЫХ ДИПОЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К $CaTiO_3$

Введение

Важной задачей физики кристаллов с особыми электрическими и маг-
ными свойствами, в частности кристаллов сегнето- и антисегнетоэлек-
ков, является проблема определения внутренних полей в различных
ках элементарной ячейки. В настоящее время известен ряд ра-
[1—9], в которых были рассчитаны внутренние электрические поля
некоторых сегнетоэлектриках со структурой перовскита на основе
кретных модельных представлений о структуре этих сегнетоэлектри-
. Известны также результаты расчета внутренних полей для простей-
х антипараллельных конфигураций диполей [6, 10]. Во всех этих ра-
ах направления полей фактически считались известными, что в случае
ее сложных дипольных конфигураций заведомо неверно.

В настоящее время не имеется данных о распределении внутренних
ей в реальных структурах, хотя эти данные представляют большой
терес в связи с сегнето- и антисегнетоэлектрическими свойствами не-
торых соединений с такими структурами. В данной работе излагается
щий метод расчета внутренних электрических полей в сложных струк-
ах, в которых в общем случае могут иметь место как параллельные,
и антипараллельные смещения ионов в произвольных направлениях.
тод применяется к расчету полей в структуре $CaTiO_3$.

Метод расчета

Предлагаемый метод расчета представляет собой обобщение методов,
именяемых для расчета полей в сегнетоэлектриках ABO_3, и исходит из
данной модели структуры рассматриваемого соединения. Будем считать
исталлическую решетку этого соединения состоящей из точечных за-
дов (равных эффективным зарядам ионов), на которые накладываются
дуцированные внутренними полями точечные электронные дипольные
менты, величины и направления которых неизвестны и подлежат опре-
лению. Значения эффективных зарядов и электронных поляризуемостей
нов α предполагаются известными, причем заряды и диполи будем счи-
ть находящимися в смещенных положениях атомов в решетке.

При сделанных предположениях электрическое поле в любой точке
шетки можно получить в виде суммы внешнего поля (которое в даль-
йшем будем полагать равным нулю) и поля, создаваемого всеми заря-
ми и всеми диполями, образующими бесконечную решетку. Так как
элементарных ячейках многих соединений, в том числе и антисегнето-
ектриков, содержится достаточно большое число атомов, то большим
лжно быть и число неизвестных. Однако, учитывая симметрию решетки,
число можно значительно уменьшить.

Каждая пространственная группа характеризуется определенным
бором общего и ряда частных комплексов, в каждом из которых атомы

эквивалентны и получаются в результате «размножения» одного а
элементами симметрии. Поэтому достаточно определить поле для лк
из атомов каждого комплекса, после чего всем остальным атомам дан
комплекса можно будет приписать поле такой же величины, напр
его в соответствии с правилами симметрии.

Таким образом, если в элементарной ячейке содержится m ато
но имеется n различных комплексов $(n < m)$, причем l_j — кратность
комплекса, то можно получить следующую систему линейных уравн
с $3n$ неизвестными относительно проекций электронных дипольных
ментов p_j на оси координат x, y и z:

$$\frac{1}{v}\sum_{j=1}^{n} p_{jx}\sum_{l=1}^{l_j}\{\delta_{ij}-(h_{xx})_{ijl}\}-\frac{1}{v}\sum_{j=1}^{n} p_{jy}\sum_{l=1}^{l_j}(h_{xy})_{jjl}-$$

$$-\frac{1}{v}\sum_{j=1}^{n} p_{jz}\sum_{l=1}^{l_j}(h_{xz})_{ijl}=\frac{1}{v^{2/3}}\sum_{j=1}^{n} e_j\sum_{l=1}^{l_j}(f_x)_{ijl};$$

$$-\frac{1}{v}\sum_{j=1}^{n} p_{jx}\sum_{l=1}^{l_j}(h_{yx})_{ijl}+\frac{1}{v}\sum_{j=1}^{n} p_{jy}\sum_{l=1}^{l_j}\{\delta_{ij}-(h_{yy})_{ijl}\}-$$

$$-\frac{1}{v}\sum_{l=1}^{n} p_{jz}\sum_{i=1}^{l_j}(h_{yz})_{ijl}=\frac{1}{v^{2/3}}\sum_{j=1}^{n} e_j\sum_{l=1}^{l_j}(f_y)_{ijl};$$

$$-\frac{1}{v}\sum_{j=1}^{n} p_{jx}\sum_{l=1}^{l_j}(h_{zx})_{ijl}-\frac{1}{v}\sum_{j=1}^{n} p_{jy}\sum_{l=1}^{l_j}(h_{zy})_{ijl}+$$

$$+\frac{1}{v}\sum_{j=1}^{n} p_{jz}\sum_{l=1}^{l_j}\{\delta_{ij}-(h_{zz})_{ijl}\}=\frac{1}{v^{2/3}}\sum_{j=1}^{n} e_j\sum_{l=1}^{l_j}(f_z)_{ijl}.$$

Здесь v — объем элементарной ячейки,

$$\delta_{ij}=\begin{cases} 0 & \text{при } i \neq j \\ v/\alpha_i & \text{при } i = j, \end{cases}$$

а f_{ij} и h_{ij} с соответствующими индексами — структурные суммы, числев
равные полям, создаваемым соответственно бесконечными просты
решетками единичных зарядов и единичных диполей в направлени
осей x, y и z.

Задача расчета полей фактически распадается на две самостоятел
ные задачи, одной из которых является составление и решение систе
уравнений, а другой — вычисление необходимых для расчета структу
ных сумм. В настоящее время, при наличии быстродействующей вычи
лительной техники, задача решения систем уравнений даже с больш
числом неизвестных не представляет трудностей. На машину можно
редать и задачу расчета структурных сумм, запрограммировав известн
методы их вычисления. В частности, все фигурирующие в уравнениях
суммы f и h могут быть вычислены для решеток любой симметрии по м
тоду Эвальда [11].

Расчет внутренних полей в $CaTiO_3$

По данным [12], $CaTiO_3$ при комнатной температуре имеет ромби
скую структуру с параметрами $a = 5{,}3670 \pm 0{,}0001$ Å; $b = 7{,}6438$
$\pm 0{,}0001$ Å; $c = 5{,}4439 \pm 0{,}0001$ Å. В элементарной ячейке CaTi
изображенной на рисунке, содержится 20 атомов ($m = 20$), но имеет

о лишь 4 комплекса: *I* — 4Ca в положении 4 (*c*), *II* — 4 Ti в положе- 4 (*a*), *III* — 4 O_I в положении 4 (*c*) и *IV* — 8 O_{II} в положении 8 (*d*). метрия положений 4 (*a*) есть $\bar{1}$, положений 4 (*c*) — *m*, а положений) — 1. Разрешенные симметрией смещения атомов указаны на рисунке лками и имеют следующие значения:

$$|\delta x|_{Ca} = 0; \quad |\delta z|_{Ca} = 0{,}030c = 0{,}16\ \text{Å};$$

$$|\delta x|_{O_I} = 0{,}037\,a = 0{,}20\text{Å}; \quad |\delta z|_{O_I} = 0{,}018\,c = 0{,}10\text{Å};$$

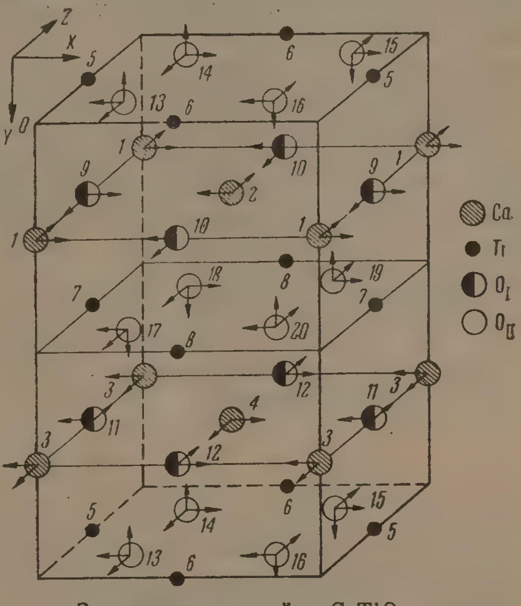
$$|\delta x|_{O_{II}} = 0{,}018\,a = 0{,}10\text{Å}; \quad |\delta y|_{O_{II}} = 0{,}026\,b = 0{,}20\ \text{Å};$$

$$|\delta z|_{O_{II}} = 0{,}018\,c = 0{,}10\ \text{Å}.$$

)собенностью структуры $CaTiO_3$ является то, что октаэдры TiO_6 почти искажены и только слегка ернуты друг относительно га, а ионы Ca смещаются параллельно.

В силу симметрии частных ожений 4(*a*) и 4(*c*) поля, дей- ющие на ионы Ti, а также поненты полей, действую- в направлении оси *y* на ы Ca и O_I, равны нулю. По- иу пять соответствующих внений можно исключить из темы уравнений (1), в резуль- е чего общее число неизвест- уменьшается с $3n = 12$ 7.

Ввиду того, что точные значе- поляризуемостей и эффек- ных зарядов ионов в $CaTiO_3$ известны, мы выполнили не- лько вариантов расчета, в орых значения поляризуе- тей и зарядов варьирова- ь в разумных пределах. Структурные суммы *f* и *h* были вычислены методу Эвальда для реальной ромбической ячейки $CaTiO_3$.



Элементарная ячейка $CaTiO_3$

Всего было рассмотрено шесть различных вариантов, решение которых о выполнено в вычислительном центре МГУ на вычислительной ма- не «Стрела».

Результаты и их обсуждение

Предложенный в данной работе метод расчета внутренних полей может ь применен к любым соединениям как с центросимметричной, так и ецентросимметричной структурой, в частности, к моделям реальных исегнетоэлектрических структур. Возникающие при этом расчетные дности сравнительно легко преодолеваются с помощью вычислитель- техники и не могут служить препятствием для систематической работы расчету полей в реальных структурах.

Результаты расчета полей в $CaTiO_3$ свидетельствуют о том, что рас- деление полей в этом соединении слабо зависит от поляризуемости нов Ca, но весьма сильно зависит от значений эффективных зарядов нов, вплоть до изменения знаков полей, действующих на ионы кисло- да, хотя качественная картина не меняется. Поля, действующие на ны Ca, изменяются при этом слабо. Во всех шести рассмотренных случаях поля значительно меньше, чем в случае сегнетоэлектриков AB причем, как это следует из симметрии структуры, поле, действующее ионы Ti, строго равно нулю, тогда как в $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ [8, 9] на ионы действуют максимальные поля.

Существенная разница картины полей в Ca TiO_3 и родственных с сегнетоэлектриках ABO_3 связана с тем, что в последних октаэдры I сильно искажены, а в Ca TiO_3 они являются почти идеальными. Св аномалий диэлектрических свойств с искажениями октаэдров BO_6 мож проследить и в случае таких соединений ABO_3 как $PbZrO_3$, PbHf $NaNbO_3$.

Анализ структуры и диэлектрических свойств ряда соединений AI со структурой перовскита позволяет объяснить наличие или отсутст у них антисегнетоэлектрических свойств с точки зрения «смятия» стр туры, являющегося следствием искажения валентных углов связей B— которое наступает при понижении температуры. Можно полагать, ч необходимым условием антисегнетоэлектрического фазового перехс является наличие «смятия» B — O. Достаточным условием являет по-видимому, определенная для каждого соединения критическая степе такого смятия, при которой происходит искажение октаэдров BO_6, пр водящее к смещению «зажатых» ионов B. Возникающие в результа искажения октаэдров большие внутренние поля будут способствова смещению ионов B, а из геометрии расположения октаэдров BO_6 в «см той» структуре следует, что смещения ионов B обязательно должны бы антипараллельными.

Выражаем благодарность сотруднику вычислительного центра МI Н. П. Трифонову за решение систем уравнений на машине «Стрел

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Литература

1. Сканави Г. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 17, 399 (1947).
2. Slater J. C., Phys. Rev., 78, 748 (1950).
3. Kaenzig W., Helv. Phys. Acta, 24, 175 (1951).
4. Козловский В. Х., Ж. техн. физ. 21, 1388 (1951).
5. Hagedorn R., Z. f. Physik, 133, 394 (1952).
6. Kinase W., Progr. Theoret. Phys., 13, № 5, 529 (1955).
7. Triebwasser S., J. Phys. Chem. Solids, 3, 1/2, 53 (1957).
8. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Соловьев С. П., Зубов Ю. А Кристаллография, 3, № 4, 373 (1958).
9. Веневцев Ю. Н., Соловьев С. П., Жданов Г. С., Иванова В. I Кристаллография, 4, № 6, 855 (1959).
10. Cohen M. H., Phys. Rev., 84, 369 (1951).
11. Ewald P. P., Ann., d. Physik (4), 64, 253 (1921).
12. Kay H. F., Baily P. C., Acta Crystallogr., 10, 219 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

. Г. ЛУНДИН, К. С. АЛЕКСАНДРОВ, Г. М. МИХАЙЛОВ и С. П. ГАБУДА

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Изучение сегнетоэлектриков методом ядерного магнитного резонан- [1], по нашему мнению, может быть перспективным в двух направле- х.

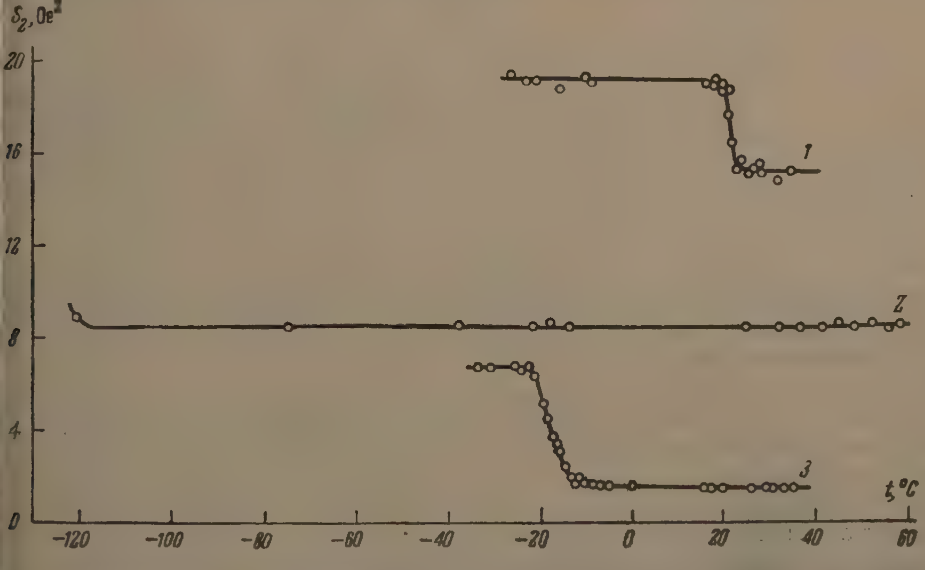
1. Изучение спектров поглощения при различных ориентациях моно- сталла во внешнем магнитном поле, дающее возможность при изве- ой структуре кристалла определить положение атомов водорода в етке (см., например, [2]). Если структура неизвестна, можно опреде- ть ориентацию протон-протонных векторов и расстояния между про- ами. Возможности развития работы в этом направлении обсуждают- в [3].

2. Изучение поликристаллических образцов. При этом эксперименталь- исследуется один параметр — второй момент линии поглощения S_2 его изменение при фазовых переходах.

Второй момент линии поглощения, имеющей контур $f(H-H_0)$, где — внешнее магнитное поле, определяется следующим выражением [1]:

$$S_2 = \int\limits_{-\infty}^{\infty} (H-H_0)^2 f(H-H_0)\,dH \Big/ \int\limits_{-\infty}^{\infty} f(H-H_0)\,dH.$$

ачения второго момента обычно измеряются с точностью до 5 ÷ 10%. а величина является характеристикой взаимного расположения и



ис. 1. Зависимость от температуры второго момента линии поглощения в некоторых гнетоэлектриках: *1* — сегнетова соль; *2* — триглицинсульфат; *3* — желтая кровяная соль

подвижности резонирующих ядер в кристаллической решетке и опр
ляется формулой Ван-Флека [4]:

$$S_2 = \frac{6}{5} I(I+1) g^2 \mu_0^2 N^{-1} \sum_{j>k} r_{jk}^{-6},$$

где I — спин резонирующего ядра; g — фактор расщепления, μ_0 — я
ный магнетон, N — общее число яд
кристалле и r_{jk} — длина вектора,
диняющего ядра j и k.

Впервые исследования в этом
правлении проводились Ньюменом
который не нашел ожидаемого изм
ния вторых моментов при фазовых
реходах в дигидрофосфатах калия и
мония. Леше [6] изучал методом я
ного магнитного резонанса сегнет
соль в области верхней точки Кюр
нашел скачок второго момента с 1
19 Oe^2. В самое последнее время Бл
[7] сообщил, что им обнаружены
большие изменения ширины линий
области фазовых переходов антисег
тоэлектриков $Ag_2H_3JO_6$ и $(NH_4)_2H_3J$

Нами были исследованы полик
сталлические образцы сегнетовой со
триглицинсульфата и желтой кро
ной соли в температурной облас
охватывающей точки фазовых пере
дов этих веществ. Для повышен
уровня сигнала образцы, объем ко
рых составлял около 2 см^3, прессо
лись при давлении порядка 100 кГ см
Применявшаяся аппаратура описана
[8]. Были получены следующие резул
таты.

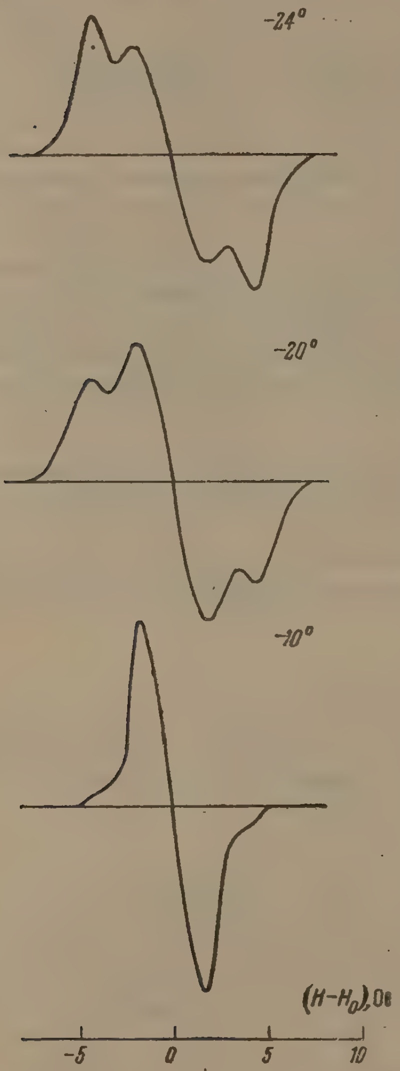


Рис. 2. Изменение производной линии пог
щения протонного магнитного резонанса
желтой кровяной соли в области фазов
перехода

Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. При температуре +
(рис. 1, *1*) второй момент претерпевает скачок, равный 4 Oe^2, что со
ветствует данным работы [6]. В области нижней точки Кюри изменен
второго момента не обнаружено.

Большая величина второго момента указывает на то, что прото
гидратационной воды и тартратной группы не находятся в сколько-
будь интенсивном колебательно-вращательном движении. Анализ спе
тров показывает также, что изменение второго момента происходит
за счет протонов, входящих в молекулу воды. Это изменение может бы
объяснено, по-видимому, смещением одного из протонов тартратной гру
пы, что согласуется с данными нейтронографического исследования сег
товой соли [9]. Неизменность второго момента в нижней точке Кю
свидетельствует о различном характере фазовых переходов в сегнетов

и и о том, что исчезновение спонтанной поляризации при —18° не
зано с заметным изменением подвижности и положения протонов.

Триглицинсульфат $(NH_3CH_2COO)_3 \cdot H_2SO_4$. Как видно из
вой *2* на рис. 1, величина второго момента не меняется в широком
ервале температур и равна ~ 8 Ое². Структурные исследования [10]
казывают, что протон-протонные расстояния в группах NH_3 и CH_2
тавляют около 1,4 Å, что должно приводить к величине второго мо-
нта порядка 30—40 Ое² для неподвижной структуры. Отсюда следует,
в кристалле триглицинсульфата при комнатной температуре группы
$_3$ и CH_2 находятся в состоянии интенсивного вращательного дви-
ния. При переходе через точку Кюри характер подвижности этих групп
изменяется. Таким образом, данные эксперимента не противоречат пред-
ложению, сделанному в работе [10], о том, что сегнетоэлектрический
реход обусловлен смещением вдоль водородной связи одного из про-
нов, не входящих во вращающиеся группы. Вследствие «изолирован-
сти» этих протонов их вклад во второй момент незначителен, и его изме-
ния с температурой не обнаруживаются.

Желтая кровяная соль $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. Сегнетоэлектри-
ский фазовый переход в этом веществе при —22° обнаружен в 1959 го-
[11]. Как показывают структурные исследования [12], желтая кровя-
я соль содержит отдельные молекулы воды. Для неподвижных моле-
л воды второй момент должен составлять ~20 Ое². Спектр желтой кро-
ной соли достигает такой ширины только при температуре жидкого
слорода. С повышением температуры ширина линии уменьшается, что
идетельствует о наличии колебательно-вращательного движения моле-
л воды. При температуре —22° имеется еще один скачок второго момента
7 до 1,8 Ое², который может быть объяснен появлением у молекул H_2O
полнительных степеней свободы. На рис. 2 показано изменение формы
оизводной резонансной линии при прохождении через точку Кюри.
ривая *3* на рис. 1 иллюстрирует изменение ширины линии при фазовом
реходе.

Интересно отметить, что такое поведение гидратационной воды посту-
ровалось Кобеко и Курчатовым [13] для объяснения сегнетоэлектри-
ских свойств сегнетовой соли. Дальнейшие исследования покажут,
какой мере сегнетоэлектрические свойства желтой кровяной соли могут
ть обусловлены влиянием молекул H_2O.

Институт физики Сибирского отделения
Академии наук СССР

Литература

. Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, М., 1957.
2. Александров К. С., Лундин А. Г., Михайлов Г. М., Кристаллография, 5, № 1, 84 (1960).
3. McCall D. W., Hamming E. W., Acta Crystallogr., 12, 81 (1959).
4. Van Vleck J. H., Phys. Rev., 74, 1168 (1948).
5. Newman R., J. Chem. Phys., 18, 669 (1950).
6. Lösche A., Exp. Techn. Phys., 3, 18 (1956).
7. Blink R., J. Chem. Phys., 31, 849 (1959).
8. Лундин А. Г., Михайлов Г. М., Приб. и техн. эксперим., № 2, 90 (1960).
9. Shirane G., Jona F., Pepinsky R., Proc. Inst. Radio Engrs., 43, 1738 (1955).
0. Hoshino S., Okaya Y., Pepinsky R., Phys. Rev., 115, 323 (1959).
1. Waku S., a. a., J. Phys. Soc. Japan, 14, 973 (1959).
2. Structural Reports, 11, 421 (1948).
3. Кобеко П. П., Курчатов И. В., Журн. русск. физ-хим. об-ва, 62, 251 (1930).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1

И. Г. ИСМАИЛЗАДЕ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Введение

Кристаллическая структура ниобатов и танталатов типа ABi_2Nb_2
$ABi_2Ta_2O_9$ (A = Ca, Sr, Pb, Ba), Bi_3NbTiO_9 и $Bi_4Ti_3O_{12}$ исследована Ау
виллисом [1]. В частности, им было показано, что при комнатной т
пературе элементарные ячейки $CaBi_2Nb_2O_9$, $CaBi_2Ta_2O_9$, Bi_3NbTiO_9
$PbBi_2Nb_2O_9$ имеют ромбическую си
метрию и состоят из перпендикуля
ного к [001] перовскитного слоя
слоев $Bi_2O_2^{2+}$.

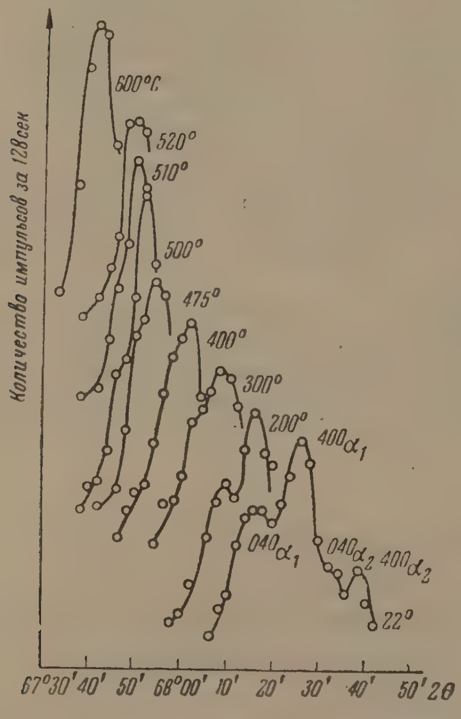


Рис. 1. Температурная зависимость положений максимумов 040_{α_1} и 400_{α_1} для $PbBi_2Nb_2O_9$

Недавно Смоленский с сотрудн
ками обнаружили, что $PbBi_2Nb_2$
является новым сегнетоэлектриком
$T_К \approx 520°$ [2]. Последующие иссл
дования этих же авторов обнар
жили сегнетоэлектрические свойст
в $ABi_2Nb_2O_9$, $ABi_2Ta_2O_9$ (A = C
Sr, Ba), Bi_3NbTiO_9, $Bi_4Ti_3O_{12}$
$PbBi_2Ta_2O_9$ [3]. Так была открыта н
вая группа сегнетоэлектриков ки
лородно-октаэдрического типа.

Настоящая работа посвящена и
следованию структуры поликриста
лических образцов $CaBi_2Nb_2C$
$CaBi_2Ta_2O_9$, $PbBi_2Nb_2O_9$ и Bi_3NbTiC

Экспериментальная часть

Рентгеносъемки производились
CuK_α-излучении фотографически
методом (камера с $D \approx 143$ мм, аси
метрическая закладка пленки)
ионизационным (на УРС-50И). Те
пературная зависимость параметр
решетки исследовалась на УРС-50И с помощью сконструированной нам
совместно с В. И. Тутушкиным простой приставки, позволяющей довес
температуру образца до 750°. Температура измерялась хромель-алюмел
вой термопарой. Горячий спай термопары находился в непосредственно
контакте с облучаемой поверхностью образца. Изменение структур
с температурой прослеживалось по максимумам 040_{α_1} — 400_{α_1}, 137_{α_1}—317
00,10 и 00,20, построенным методом просчета рентген-квантов
128 секунд через каждые 2÷4 угловых минуты, по которым для кажд
температуры вычислялись величины периодов a, b и c.

Зависимость положений 040_{α_1}—400_{α_1} от температуры для $PbBi_2Nb_2O_9$ ведена на рис. 1. Аналогичные результаты получены и для осталь- к трех соединений.

Температурная зависимость параметров решетки $PbBi_2Nb_2O_9$ графики изображена на рис. 2; нные для $CaBi_2Nb_2O_9$, $Bi_2Ta_2O_9$ и Bi_3NbTiO_9 приве- ы в табл. 1.

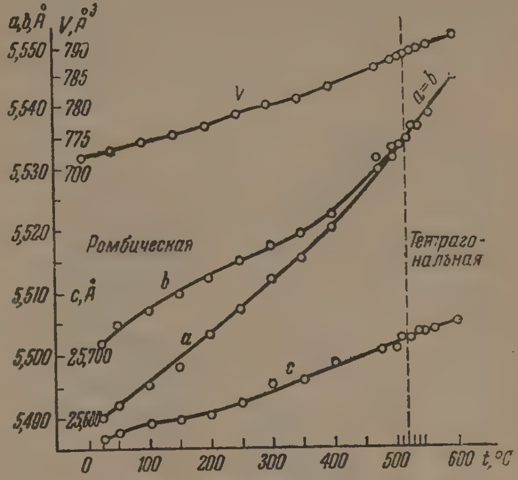


Рис. 2. Температурная зависимость параметров решетки $PbBi_2Nb_2O_9$

Обсуждение результатов

Наличие при комнатной тем- ратуре максимумов 040_{α_1}— 0_{α_1}, 137_{α_1}—317_{α_1} показывает, симметрия элементарной ейки исследованных соедине- й — ромбическая. С ростом ипературы эти максимумы ещаются в сторону меньших лов θ и постепенно сближают- . Например, для $PbBi_2Nb_2O_9$ и 475° максимумы 040_{α_1} и 0_{α_1} отчетливо наблюдаются, и 500—510° они почти сли- ются, а при 520° и выше евращаются в один 400. Таким образом, при 520° и выше симметрия трагональная. С ростом температуры параметр a растет быстрее, чем b/a уменьшается; c растет сравнительно медленно. Ниже температуры ори для всех исследованных соединений имеют место систематические гасания:

$$\begin{array}{ll}
hkl & \text{при } h+k,\ k+l,\ l+h = 2n+1, \\
hk0 & \text{при } h+k = 2n+1, \\
h0l & \text{при } h+l = 2n+1, \\
0kl & \text{при } k+l = 2n+1, \\
h00 & \text{при } h = 2n+1, \\
00l & \text{при } l = 2n+1,
\end{array}$$

вечающие пространственным группам $D_{2h}^{23} = Fmmm$; $D_2^7 = F222$ и $^{18}_{2v} = Fmm2$. Из них полярной является только $C_{2v}^{18} = Fmm2$. Наличие $CaBi_2Nb_2O_9$, $CaBi_2Ta_2O_9$, $PbBi_2Nb_2O_9$ и Bi_3NbTiO_9 сегнетоэлектрических ойств [2, 3] позволяет однозначно выбрать группу C_{2v}^{18}.

В параэлектрической (тетрагональной) фазе можно выбрать меньшую лементарную ячейку с $a' = b' = \frac{1}{\sqrt{2}} a$. Тогда систематическим погаса- иям отражений типов hkl, $hk0$, $h0l$, hhl, $h00$ и $00l$ будут отвечать ространственные группы $D_4^9 = I42$; $D_{2d}^9 = I\bar{4}m2$; $C_{4v}^9 = I4mm$ и $D_{4h}^{17} =$ $= I4/mmm$. Первые две группы являются нецентросимметричными и еполярными, C_{4v}^9 — полярной, D_{4h}^{17} — центросимметричной неполярной руппой. Для параэлектрической фазы наиболее вероятной является $^{17}_{4h} = I4/mmm$.

Таким образом, в этих соединениях при сегнетоэлектрическом фазо- ом переходе имеет место изменение симметрии решетки: C_{2v}^{18} (ромбиче- кая) $\rightleftarrows D_{4h}^{17}$ (тетрагональная). Ниже температуры Кюри $\frac{b}{a} > 1$, выше — $\frac{b}{a} = 1$; это говорит в пользу того, что вектор спонтанной поляризации

Таблица 1

Температурная зависимость периодов решетки $CaBi_2Nb_2O_9$, $CaBi_2Ta_2O_9$ и Bi_3NbTiO_9

Параметр	20°C	100°	150°	200°	250°	300°	350°	400°	450°	500°	525°	550°	575°	600°	650°	700°
								$CaBi_2Nb_2O_9$								
a, Å	5,442	—	5,453	—	5,458	—	5,465	—	5,480	5,485	—	5,488$_3$	5,495$_5$	—	5,502$_5$	5,504
b, Å	5,482$_5$	—	5,484	—	5,487	—	5,491	—	5,496$_7$	5,501$_3$	—	5,502$_5$	5,503$_7$	—	5,502$_5$	5,504
c, Å	24,920	—	24,955	—	24,990	—	25,035	—	25,070	25,080	—	25,090	25,105	—	25,125	25,140
b/*a*	1,0075	—	1,0056	—	1,005$_3$	—	1,0047	—	1,0036	1,0029	—	1,0025	1,0015	—	1,000	1,000
V, Å³	743,5	—	746,0	—	748,5	—	751,0	—	755,0	756,8		758,0	759,3	—	760,7	761,6
								$CaBi_2Ta_2O_9$								
a, Å	5,435	5,438	—	5,444	—	5,452	—	5,464	—	5,470	—	5,473	—	5,479	5,484	—
b, Å	5,468$_5$	5,471	—	5,475$_6$	—	5,479	—	5,482$_6$	—	5,483$_7$	—	5,484	—	5,479	5,484	—
c, Å	24,970	24,980	—	25,015	—	25,040	—	25,060	—	25,070	—	25,083	—	25,085	25,105	—
b/*a*	1,006	1,006	—	1,005$_8$	—	1,005	—	1,003$_5$	—	1,002$_5$	—	1,002$_4$	—	1,000	1,000	—
V, Å³	742,0	743,2	—	745,6	—	748,0	—	750,6	—	751,9	—	752,8	—	730,0	755,0	—
								Bi_3NbTiO_9								
a, Å	5,409$_4$	5,418	—	5,425$_6$	—	5,434	—	5,442	5,447	5,452$_7$	5,458	5,463$_4$	5,469	5,474$_3$	5,488	5,490
b, Å	5,453	5,458	—	5,465$_7$	—	5,471	—	5,477	5,480	5,482$_4$	5,485	5,487$_8$	5,488	5,490$_5$	5,488	5,490
c, Å	25,160	25,195	—	25,230	—	25,25$_2$	—	25,28$_6$	25,297	25,309	25,315	25,320	25,325	25,332	25,344	25,350
b/*a*	1,008	1,0075	—	1,007$_3$	—	1,0068	—	1,0065	1,0060	1,0054	1,0050	1,0044	1,0034	1,0029	1,000	1,000
V, Å³	742,0	745,0	—	748,0	—	750,0	—	753,6	755,1	756,4	757,8	758,9	760,0	761,2	763,2	764,0

ходится в плоскости (001), и, вероятно, лежит, в направлении [010]. последнем случае возможной пространственной группой симметрии дет $Fm2m$, ибо в C_{2v} полярным является направление оси 2.

В элементарной ячейке $CaBi_2Nb_2O_9$, $CaBi_2Ta_2O_9$, $PbBi_2Nb_2O_9$ и $_{I}B_{2II}(NbTi)O_9$ $z = 4$. Если пренебречь незначительными смещениями нов, обусловливающими возникновение спонтанной поляризации, то $C_{2v}^{18} = Fm2m$ координаты ионов будут следующими:

$$00;\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0)+$$

4 Ca (Pb, Bi_I) в 4 (a): $00z$ с $z = \frac{1}{2}$;

8 Bi (Bi_{II}) в 8 (c): $0yz$, $0y\overline{z}$

с $y = \frac{1}{2}$, $z = 0{,}200$;

Nb (Ta, Nb, Ti) в 8 (c): $0yz$, $0y\overline{z}$

с $y = \frac{1}{2}$, $z = 0{,}422$;

4 O^{2-} в 4 (a): $00z$, $z = 0$;

8 O^{2-} в 8 (c): $0yz$, $0y\overline{z}$

с $y = \frac{1}{2}$, $z = 0{,}156$,

4O^{2-} в трех группах в положениях 8 (b): $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ z$, $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ z$ с $z_I = \frac{1}{4}$, $z_{II} = 0{,}079$, $z_{III} = -0{,}079$.

При оценке величин структурных параметров Z_{Nb}; $Z_{O^{2-}}$, $_{Bi}$, Z_{Ta} были приняты расстояния $Nb^{5+} — O^{2-} = 2{,}02$ Å; $Ti^{4+} — O^{2-} = 2{,}02$ Å; $Bi^{3+} — O^{2-} = 2{,}56$ Å.

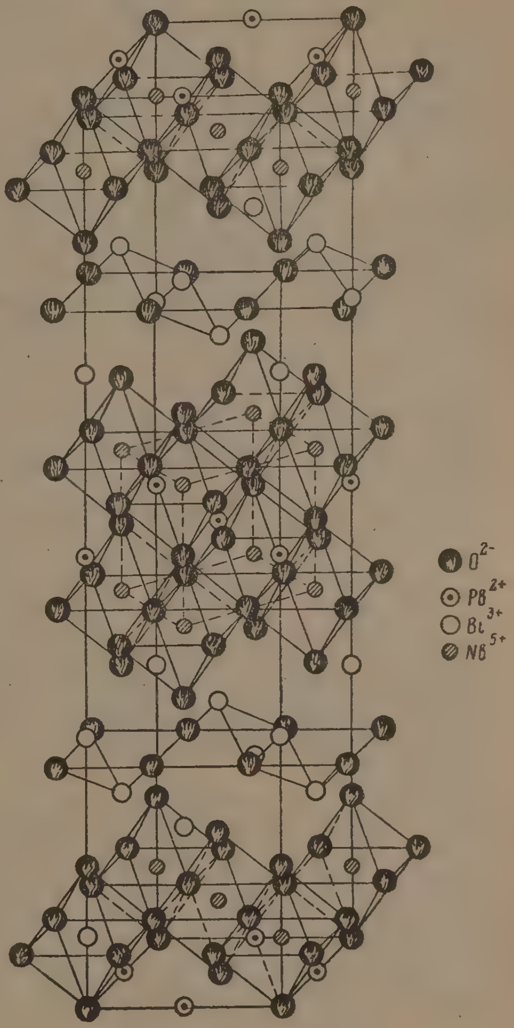


Рис. 3. Элементарная ячейка ромбического $PbBi_2Nb_2O_9$

На рис. 3 представлена элементарная ячейка $PbBi_2Nb_2O_9$. Она состоит из перовскитного слоя ($PbNb_2O_7$), нормального к [001] и находящегося между двумя параллельными к этому слою Bi — O слоями. В перовскитном слое соседние кислородные октаэдры NbO_6 соединены между собой своими вершинами, что характерно для сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. Аналогичную структуру имеют и остальные соединения. В перовскитном слое $BiBi_2(NbTi)O_9$, т. е. в Bi_3NbTiO_9, ионы Nb и Ti размещены статистически беспорядочно.

С учетом координационной поправки нами вычислен фактор отступления t:

$CaBi_2Nb_2O_9$	$CaBi_2Ta_2O_9$	$PbBi_2Nb_2O_9$	$BiBi_2(NbTi)O_9$
$t = 0{,}94$	0,94	1,02	$\sim 1{,}00_5$

Как видно, геометрическое условие ($t = 0{,}94$) для первых двух соеди ний неблагоприятно для возникновения сегнетоэлектрических свойс Вероятно, спонтанная поляризация в них обусловлена частично гом полярным характером связи (Nb Ta^{5+}) — O^{2-}. Возможно, что возник вение спонтанной поляризации связа и с Bi — O-слоями.

Таблица 2

Соединение	T_K, °C	
	по электрическим данным	по структурным данным
$CaBi_2Nb_2O_9$	>500	575÷650
$CaBi_2Ta_2O_9$	>500	550÷600
$BiBi_2(NbTi)O_9$	>440	600÷650

Из табл. 1 и рис. 2 видно, что в и следованных соединениях фазовый п реход совершается с плавным изменен ем V, т. е. имеет место фазовый перех второго рода. Такой характер измен ния V, по-видимому, указывает такж на наличие не точки, а области фаз вого перехода. Этот вывод подтверждается заметным размазыванием п ка $\varepsilon = f(t)$, например, для $PbBi_2Nb_2O_9$ [2].

Из-за большой электропроводности при высоких температурах дл $CaBi_2Nb_2O_9$, $CaBi_2Ta_2O_9$ и $BiBi_2(NbTi)O_9$ оказалось невозможным п $\varepsilon = f(t)$ определить область фазового перехода. Наше структурное иссле дование позволило это сделать (табл. 2).

В экспериментальной части работы приняли участие В. И. Ходжаев и М. Х. Аннагиев.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубоку благодарность Г. А. Смоленскому за предоставление образцов и ценны советы.

Институт нефтехимических процессов
Академии наук АзССР

Литература

1. Auriwillius B., Arkiv f. Kemi, 1 (5), 479 (1950).
2. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физик твердого тела, 1, 169 (1959).
3. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Тезис докладов третьего совещания по сегнетоэлектричеству, стр. 45, Изд. АН СССР М., 1960.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. П. КОНСТАНТИНОВА, И. М. СИЛЬВЕСТРОВА, Л. А. ШУВАЛОВ
и В. А. ЮРИН

ПОЛУЧЕНИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ДЕЙТЕРИРОВАННОГО ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Изучение свойств кристаллов дейтерированного триглицинсульфата ТГС) представляет как теоретический, так и практический интерес, -первых, с точки зрения сравнения их свойств со свойствами обычного иглицинсульфата (ТГС), во-вторых, в связи с наметившимися разно-бразными применениями кристаллов ТГС и возможностью их замены исталлами ДТГС.

Для получения монокристаллов ДТГС применялась следующая ме-дика. Монокристаллы обычного триглицинсульфата растворялись в тя-елой воде (D_2O). Раствор для более полного дейтерирования кипятился, осле чего из него выращивались большие монокристаллы ДТГС весом 100 г. Кристаллы выращивались методом понижения температуры интервале температур от 65 до 50°. Измерение диэлектрической про-ицаемости ε_{22} показало, что температура Кюри для полученного таким бразом кристалла равна 58,9°. Еще более высокую точку Кюри ($T_К =$ $60,1°$) удалось получить для кристалла ДТГС при несколько изме-енной технологии. В этом случае при синтезе ДТГС исходный гликокол ерекристаллизовывался предварительно в тяжелой воде. Сам синтез роводился из растворов гликокола и серной кислоты в тяжелой воде. аким образом, дейтерирование дало возможность повысить температуру юри на 10 ÷ 11° *.

Внешняя форма кристаллов ДТГС не отличается от внешней формы ристаллов ТГС. По симметрии кристаллы ДТГС не отличаются от кри-таллов ТГС, т. е. относятся к осевому классу моноклинной системы. Бис-ектриса оптических осей совпадает с полярной осью b (осью Y). Поэтому аблюдение доменной структуры в поляризованном свете невозможно. Для аблюдения доменной структуры в кристаллах ДТГС мы использовали етод протравливания пластинок, вырезанных перпендикулярно оси b. етод этот был использован ранее для наблюдения доменов в кристаллах ГС [1, 2]

Характерными формами сечения домена плоскостью [010] являются ллипс, иногда с заостренными концами (рис. 1, *а*), участки прямых ли-ий, параллельных грани [001] (рис. 1, *б*) или чередование этих форм рис. 1, *в*). Вопрос об изменении доменных границ под влиянием электри-еского поля рассмотрен в [3]. Здесь можно только отметить, что двой-иковые области в кристаллах ДТГС, как и в кристаллах ТГС, ограничены ибо плоскостями, параллельными плоскости [001], либо цилиндри-ескими поверхностями. Большая ось эллиптического сечения этих ци-индров плоскостью [010] параллельна плоскости [001].

Как уже указывалось, полярным направлением кристалла ДТГС является ось Y. Поэтому представляло интерес исследование температ ной зависимости диэлектрической проницаемости ε_{22} для этого напр ления. Результаты измерений, выполненных на импедансном мосте в с бых электрических полях, приведены на рис. 2, из которого видно, температура Кюри ДТГС, равная 58,9°, значительно выше температу Кюри ТГС, для которого она, согласно различным авторам, колебле

---

* Приведенные ниже результаты измерений относятся к кристаллам с $T_К = 58,9°$.

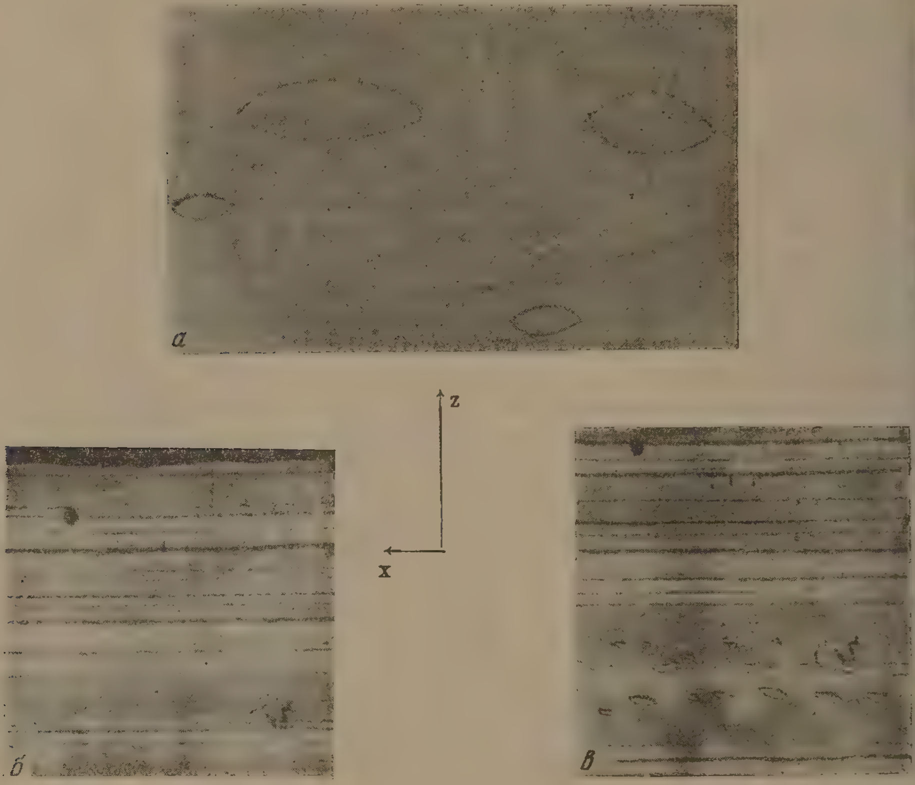


Рис. 1. Форма границ доменов в кристалле ДТГС: *а* — эллиптические границы; *б* — границы, параллельные плоскости [001]; *в* — смешанные границы. 60×

от 47 до 49,6°. Имеет место также свойственный сегнетоэлектрикам температурный гистерезис зависимости ε от температуры. Из рис. 2 отчетлив видно возрастание значений ε в области температуры Кюри и смещени точки Кюри в область более низких температур после некоторой выдержки образца выше точки Кюри (кривая *2*). Кривые *3* и *4* снимались пр наличии в образце постоянного смещающего поля, вызывающего уменьшение значений ε в области точки Кюри и смещение ее в сторону боле высоких температур.

На рис. 3 приведены зависимости ε_{22} от напряженности переменног поля, полученные при повышении (*1*) и понижении поля (*2*). Из рис. видно, что при увеличении поля ε_{22} достигает своего максимальног значения при $E_{\sim} = 420\,V$ см$^{-1}$, при понижении поля — при $E_{\sim} = 240$ Vсм$^{-}$ Нелинейность ДТГС, которую можно оценить отношением $\varepsilon_{\text{макс}}/\varepsilon_{\text{на}}$ для кривой *1* составляет $\frac{38\,000}{32} = 1200$, а для кривой [2] — $\frac{37\,000}{38} = 1000$

Аналогичные отношения для кристалла ТГС [2] равны, соответственн 1300 и 1000, но напряженность поля, при которой достигается $\varepsilon_{\text{макс}}$ дл ТГС (200 и 100 V см$^{-1}$ соответственно) значительно ниже, чем для ДТГ

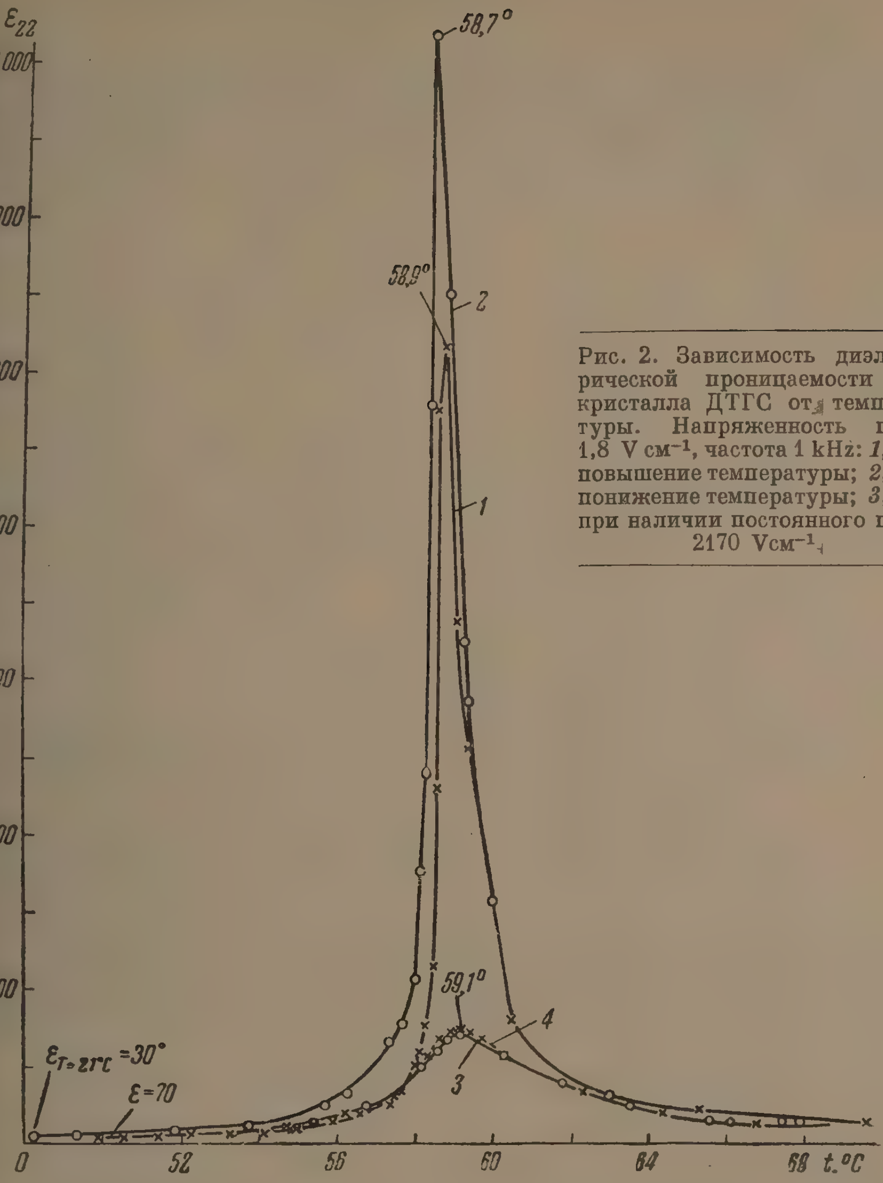


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости ε_{22} кристалла ДТГС от температуры. Напряженность поля 1,8 V см$^{-1}$, частота 1 kHz: *1,3* — повышение температуры; *2,4* — понижение температуры; *3,4* — при наличии постоянного поля 2170 Vсм$^{-1}$.

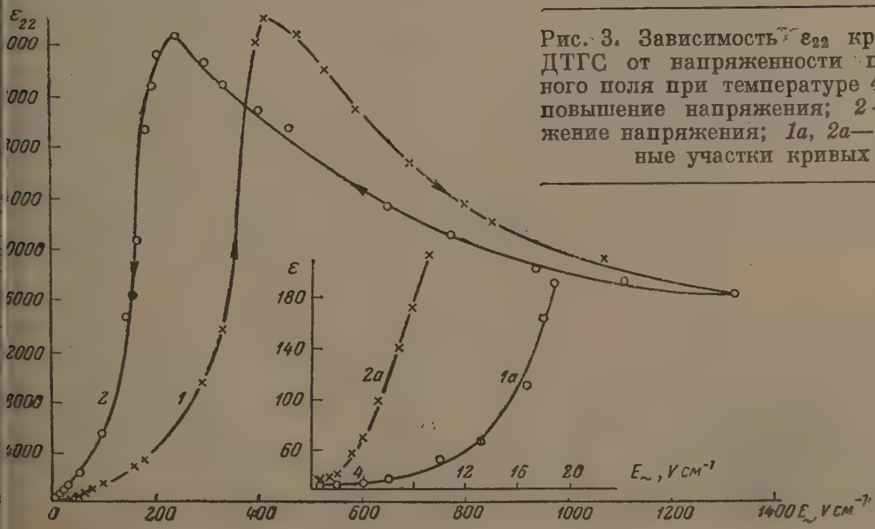


Рис. 3. Зависимость ε_{22} кристалла ДТГС от напряженности переменного поля при температуре 42°: *1* — повышение напряжения; *2* — понижение напряжения; *1a*, *2a* — начальные участки кривых

На рис. 4 приведена зависимость ε_{22} от постоянного смещаю
поля, измеренная в слабом переменном поле. Измерения начина
после предварительной длительной поляризации образца положитель
постоянным полем 1200 Vсм$^{-1}$; последовательность измерений указ
на рис. 4 цифрами.

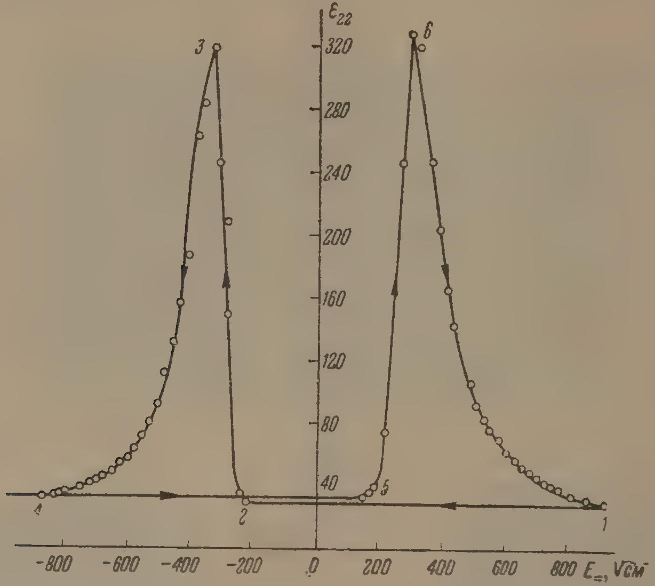
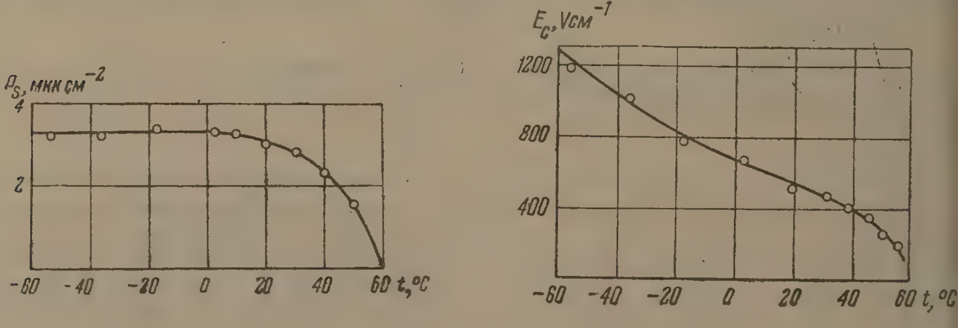


Рис. 4. Зависимость ε_{22} ДТГС от постоянного смещающего поля; напряженность переменного поля 1,8 Vсм$^{-1}$; температура 36,8°

На рис. 5 приведены кривые, характеризующие зависимости спонта
ной поляризации P_s и коэрцитивного поля E_c кристаллов ДТГС от те
пературы. Ход этих кривых аналогичен ходу соответствующих крив



а *б*

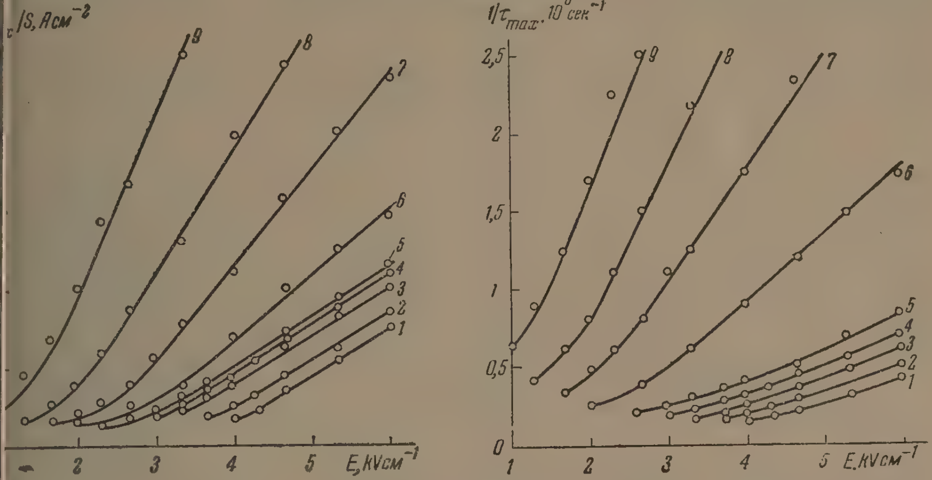
Рис. 5. Зависимость спонтанной поляризации P_s (*а*) и коэрцитивного поля E_c (
кристаллов ДТГС от температуры. Частота поля 50 Hz; толщина образца 1 мм, пл
щадь электродов 1 см²

для кристаллов ТГС [2], от которых они отличаются несколько бол
шими значениями P_s и E_c. Приведем сравнительные данные по велич
нам P_s и E_c для кристаллов ТГС и ДТГС, измеренные по петлям ги
терезиса при комнатной температуре.

Кристалл	P_s, мкк см$^{-2}$	E_c, V см$^{-1}$
ТГС	2,2 — 2,6	150 — 400
ДТГС	2,8 — 3,0	500 — 800

етли гистерезиса ДТГС, по которым определялись величины P_s и
по форме мало отличаются от петель ТГС.

ами было проведено изучение импульсной переполяризации полу-
ых кристаллов ДТГС при подаче на них периодических равноот-
щих биполярных прямоугольных импульсов напряжения одинако-



. 6. Зависимость $i_{\text{макс}}/S$ и $1/\tau_{\text{макс}}$ от напряженности поля в импульсе при раз-
температурах для кристалла ДТГС: 1 — 9,0°; 2 — 11,0°; 3 — 15,0°; 4 — 20,3°;
5 — 30,3°; 6 — 45,0°; 7 — 50,0°; 8 — 55,0°; 9 — 57,0°; $d = 0,15$ мм; $f = 300$ Hz

амплитуды длительностью 10 мксек (см. также [4]). Максимальный
переключения $i_{\text{макс}}$ и время $\tau_{\text{макс}}$, соответствующее $i_{\text{макс}}$, измерялись
экрану осциллографа.

Образцы представляли собой пластинки 1 × 1 см толщиной 0,15—
5 мм, вырезанные из кристалла перпендикулярно его полярной оси.
сле шлифовки и промывки пластинок на них наносились напылением
закууме серебряные электроды в виде перекрестия с шириной полос
более 0,5 мм. Такие размеры электродов брались для того, чтобы можно
ло пренебречь влиянием разогрева образца при переключении [5].

Проведенные измерения показали, что зависимость всех переполяри-
ционных характеристик от температуры, поля, частоты и др. величин
кристаллов ДТГС качественно близка аналогичным зависимостям у кри-
аллов ТГС. Отклонение экспериментальных данных от простейшей тео-
тической схемы [6, 7], наблюдающееся у кристаллов ТГС (асимметрия
ков и времени переполяризации при неравноотстоящих импульсах,
зкое увеличение порогового поля при переполяризации одиночными
пульсами и др. [4, 5, 8]), имеет место и у кристаллов ДТГС.

На рис. 6 показаны типичные зависимости $i_{\text{макс}}/S = f(E)$ (S — пло-
дь электродов, E — напряженность поля в импульсе) и $1/\tau_{\text{макс}} =$
$= f(E)$, снятые при различных температурах (отметим, что часто наблю-
ется заметное отклонение хода верхних ветвей кривых от прямоли-
йного). На рис. 7 приведена зависимость подвижности μ от температу-
, рассчитанная по формуле

$$\mu = \frac{d}{\tau_{\text{макс}}(E - E_\alpha)},$$

е d — толщина пластинки и E_α — поле активации. В соответствии
ходом зависимости $\mu = f(t)$, по мере приближения к точке Кюри
оисходит убыстряющийся рост $i_{\text{макс}}$, $1/\tau_{\text{макс}}$ и проводимости
реключения; одновременно происходит падение поля активации.
днако в отличие от кристаллов ТГС у кристаллов ДТГС сильная за-

висимость $i_{\text{макс}}$ и $1/\tau_{\text{макс}}$ от температуры наблюдается лишь пример от 40°, а при комнатных температурах сравнительно невелика, что вп не естественно, если учесть различие температур Кюри.

Сравнение характеристик импульсной переполяризации кристалл ТГС и ДТГС, например, для $t = 20°$ и частоты повторения импульс 300 Hz, показывает, что в соответствии с большей электрической же костью кристаллов ДТГС поле активации E_α у них в $\sim 1{,}5$ раза вып чем у ТГС, подвижность в ~ 2 раза н же, а проводимость переполяризации несмотря на более высокое значение тоже в $\sim 1{,}5$ раза ниже. Если считат что μ у обоих кристаллов не зависит толщины (или зависит пропорциональн то, так как E_α у ДТГС выше, чем ТГС, а μ ниже, значения $i_{\text{макс}}$ и $1/\tau_{\text{ма}}$ у пластинок ТГС при любой напряже ности поля всегда выше, чем значени $i_{\text{макс}}$ и $1/\tau_{\text{макс}}$ у пластинок ДТГС тако же толщины, при том же поле. Однак очевидно, что, беря более тонкие пл стинки ДТГС, чем ТГС, можно пол чить при одинаковом напряжении в им пульсе одинаковые для данной темпер туры значения $i_{\text{макс}}$ и $1/\tau_{\text{макс}}$.

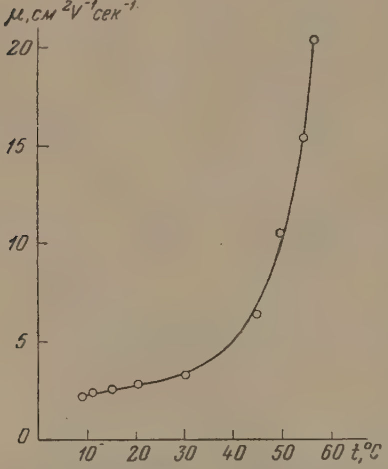


Рис. 7. Зависимость подвижности от температуры для кристалла ДТГС при частоте повторения импульсов 300 Hz

Итак, если учесть, что кристалл ДТГС имеют более широкий температу ный диапазон использования и существе но меньшую температурную зависимост характеристик в области комнатных тем ператур, чем кристаллы ТГС, они, несмотря на свою большую электри ческую жесткость, могут найти применение в тех же случаях, что и кри сталлы ТГС.

В заключение авторы выражают благодарность И. С. Желудеву з обсуждение результатов и Е. М. Акуленок, К. А. Плужникову и Л. Н. Кур ковской за помощь в проведении экспериментов.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Литература

1. Bell Lab. Record., **25**, 7, 271 (1957).
2. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Юрин В. А., Кри сталлография, 4, № 1, 125 (1959).
3. Константинова В. П., Изв. АН СССР, Сер. физ., **24**, № 11 (1960).
4. Шувалов Л. А., Кристаллография, 5, № 3, 409 (1960).
5. Шувалов Л. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., **24**, № 11 (1960).
6. Merz W., Phys. Rev., 95, № 3, 500 (1954).
7. Pulvari C., Kuebber W., J. Appl. Phys., **29**, № 9, 63 (1958).
8. Шувалов Л. А., Кристаллография, 5, № 2, 282 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. Е. А.

А. С. СОНИН, И. С. ЖЕЛУДЕВ и Г. Ф. ДОБРЖАНСКИЙ

О СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ $NaNO_2$

В последние годы двумя из авторов этой статьи развивается принцип
иска новых сегнетоэлектриков, исходя из изменений симметрии при фа-
вых переходах, обусловленных возникновением спонтанной поляризации.
айденная одним из авторов совместно с Л. А. Шуваловым закономерность
менения точечной симметрии при сегнетоэлектрических фазовых пере-
дах [1, 2] позволила сформулировать кристаллофизический * крите-
й поиска новых сегнетоэлектриков [3], состоящий в следующем: диэлек-
ик может обладать сегнетоэлектрическими свойствами, если его точеч-
я группа симметрии ниже температуры фазового перехода является
щей высшей подгруппой точечной группы симметрии выше температуры
зового перехода и группы симметрии $\infty \cdot m$, описывающей спонтанную
ляризацию. В работе [3] было приведено шесть неорганических соеди-
ний, изменения симметрии которых подчиняются кристаллофизическо-
критерию; иначе говоря, эти соединения являются потенциальными
гнетоэлектриками: $RbNO_3$, $CsNO_3$, $NaNO_2$, $AgCN$, Cu_2S, $Mg_3B_7O_{13}Cl$.

Для уточнения сформулированного принципа поиска новых сегнето-
ектриков было рассмотрено изменение пространственной симметрии
и сегнетоэлектрических фазовых переходах. Оказалось [4], что изме-
ения пространственной симметрии, связанные с возникновением спон-
нной поляризации, также подчиняются строго определенным законо-
рностям. Это позволило уточнить кристаллофизический критерий и
роизвести дальнейший отбор соединений, которые могут обладать сегне-
электрическими свойствами.

Уточненный кристаллофизический критерий можно сформулировать
едующим образом: диэлектрик с большой долей вероятности будет
бладать сегнетоэлектрическими свойствами, если его пространственная
имметрия ниже температуры фазового перехода является общей высшей
одгруппой пространственной группы симметрии выше температуры фа-
ового перехода и группы симметрии $(\infty \cdot m)T$, описывающей векторное
оле спонтанной поляризации. Вопрос о том, является ли этот критерий
е только необходимым, но и достаточным, пока остается открытым.
тветить на него можно только после большой экспериментальной работы
о изучению соединений с указанными изменениями симметрии. Однако
же сейчас он позволяет сократить число соединений, в которых следует
скать сегнетоэлектрические свойства. Так, из приведенных выше шести
еществ только у двух, а именно у $AgCN$ и $NaNO_2$, фактически установлен-
ые изменения пространственной симметрии при фазовых переходах до-
ускают ниже температуры фазового перехода наличие спонтанной поля-
изации.

Цианистое серебро претерпевает полиморфное превращение при ~190°.
иже температуры фазового перехода $AgCN$ кристаллизуется в простран-
твенной группе $C_{3v}^5 = R3m$ (точечная группа в обозначениях Шубни-
ова $3 \cdot m$), а выше — в пространственной группе $O_h^5 = Fm3m$ (точечная
руппа $\bar{6}/4$) [5, 6]. Такое изменение симметрии при фазовом переходе

---

* В работе [3] этот критерий неудачно назван кристаллографическим.

может осуществляться, если в AgCN в исходной высокотемперату
кубической фазе по направлению [111] возникла спонтанная поляриза
Изучение электрических свойств этого соединения будет прове
в ближайшее время.

Нитрит натрия также имеет фазовый переход при ~ 160° [7]. Н
температуры фазового перехода $NaNO_2$ принадлежит к пространствен
группе $C_{2v}^{20} = Imm$ (точечная группа $2 \cdot m$) с параметрами ячейки
$= 3{,}55$ Å, $b = 5{,}38$ Å и $c = 5{,}56$ Å и имеет две формульные един
в элементарной ячейке. Выше температуры фазового перехода
трит натрия имеет пространственную группу $D_{2h}^{25} = Immm$ (точечная г
па $m \cdot 2 : m$) с параметрами ячейки при 205° $a = 3{,}69$ Å, $b = 5{,}68$
$c = 5{,}33$ Å [7]. Такое изменение симметрии совместимо с возникнов
ем спонтанной поляризации в исходной высокотемпературной ф
по [001].

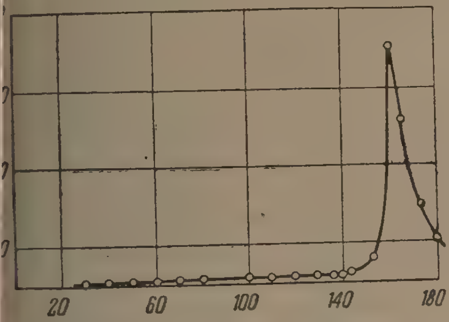
Оставшиеся четыре вещества, подчиняющиеся кристаллофизическ
признаку по точечным группам симметрии, имеют фактически та
изменение пространственной симметрии, которое не подчиняется у
ненному кристаллофизическому критерию. Нитраты рубидия и це
при ~ 164° претерпевают полиморфные превращения из пространств
ной группы $O_h^1 = Pm3m$ (точечная группа $\bar{6}/4$) в пространственную гр
пу $C_{3v}^2 = H3m$ (точечная группа $3 \cdot m$). Если бы в высокотемператур
фазах этих соединений возникла спонтанная поляризация по направ
нию [111] (только в этом случае переход осуществляется в точечн
группу $3 \cdot m$), то пространственные группы симметрии низкотемператур
фаз были бы $C_{3v}^5 = R3m$ [4]. Поэтому фазовые переходы в нитратах
бидия и цезия не могут быть сегнетоэлектрическими.

Аналогично и изменения пространственной симметрии Cu_2S и $Mg_3B_7O_1$
нельзя считать обусловленными возникновением спонтанной поляризац
При 103° Cu_2S претерпевает полиморфное превращение с изменени
пространственной симметрии из $D_{6h}^4 = C6/mmc$ (точечная группа $m \cdot 6 :$
в пространственную группу $C_{2v}^{15} = Abm$ (точечная группа $2 \cdot m$) [8]. Од
ко фазовый переход с возникновением спонтанной поляризации по [11
(только в этом случае точечная группа была бы $2 \cdot m$) привел бы
пространственной группе $C_{2v}^{16} = Ama$ [4]. Борацит $Mg_3B_7O_{13}Cl$ при 26
переходит из пространственной группы $T_d^5 = F\bar{4}3c$ (точечная группа 3
в пространственную группу $C_{2v}^5 = Pca$ (точечная группа $2 \cdot m$) [4]. П
возникновении же спонтанной поляризации по [100] пространственн
группа должна была бы быть $C_{2v}^{21} = Iba$ [4]. Электрические свойст
нитрата рубидия и борацита исследованы нами и, в соответстви
сказанным выше, не показали наличия сегнетоэлектрических свойст

Монокристаллы нитрита натрия были выращены из раствора, по наш
просьбе, И. В. Гавриловой в начале 1958 года. Однако полученные мо
кристаллы имели очень большую электропроводность и оказались
пригодными для диэлектрических измерений. В 1958 году, независи
от нас, сегнетоэлектрические свойства $NaNO_2$ были обнаружены Савад
с сотрудниками [9] на кристаллах, полученных из расплава.

Кристаллы нитрита натрия, использовавшиеся в описанных н
изменениях, были выращены из расплава по видоизмененному мет
Обреимова — Шубникова [10]. Сырьем для кристаллизации служил п
дажный препарат нитрита натрия марки «хч» с $T_{пл} = 271°$. Выращива
производилось в цилиндрических стеклянных ампулах диаметром 16
Дно ампулы имело форму конуса с углом 45°. Для уменьшения адге
вещества с ампулой внутренняя поверхность ампулы покрывалась тон
слоем аквадага и тщательно просушивалась. Для рационального испо
зования объема ампулы вещество в нее вводилось не в виде порош

виде заранее спрессованной заготовки. Прессовка заготовки произ-
лась гидравлическим прессом под давлением 800 кГ см$^{-2}$. Получен-
заготовка вставлялась в ампулу, после чего ампула запаивалась.
ед началом кристаллизации печь подогревалась на 10 ÷ 15° выше
ературы плавления. Готовая ампула подвешивалась за крючок на
сике, идущем от механизма спускания, и устанавливалась в печном



. 1. Зависимость диэлектрической про-
ицаемости ε_c $NaNO_2$ от температуры

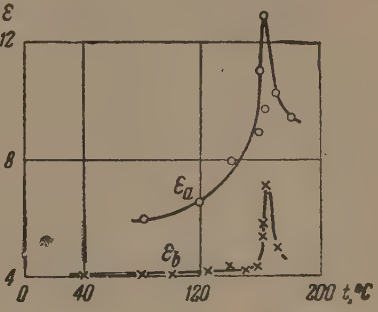


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости ε_a и ε_b $NaNO_2$ от температуры

остранстве так, чтобы нижняя часть ампулы находилась на 3 ÷ 5 мм
ше зоны кристаллизации. Скорость опускания ампулы составляла
мм час$^{-1}$. Отжиг кристалла производился в той же печи, при плавном
ижении температуры. Выращенные монокристаллы имели форму ампу-
, высоту 40 ÷ 50 мм, диаметр 16 мм, были слегка желтоваты и легко
скалывались по плоскости спаянности (101). Ориентировка обломков,
битых по плоскости спаянности, производилась рентгенографически
лауэграммам.

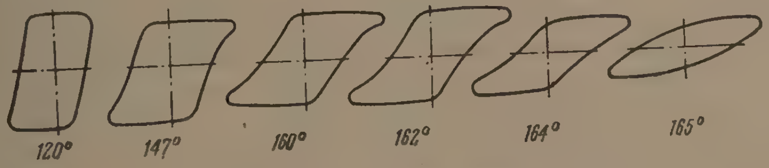


Рис. 3. Вид петель гистерезиса $NaNO_2$

Мы приняли интернациональную установку кристалла, в отличие
установки, принятой в работе [9], а именно: ось *c* расположена по
си второго порядка кристалла, а параметр — по оси *b* больше, чем по *a*.

Электроды на пластинки из $NaNO_2$ наносились вакуумным напылением
ребра. Изменения проводились в интервале температур от комнатной
о 100° в термостате Вобзера с водой и от 100 до 200° — в термостате
кремнийорганической жидкостью № 5. Измерения диэлектрической
роницаемости производились на 500 kHz. На рис. 1 и 2 представлена за-
исимость диэлектрических проницаемостей по трем кристаллографиче-
ким осям от температуры. Из рисунков видно, что диэлектрическая про-
ицаемость по сегнетоэлектрической оси *c* при температуре фазового пе-
ехода 165° имеет резко выраженный пик со значением ε_c около 600.
иэлектрические проницаемости по осям *a* и *b* при температуре фазового
ерехода также имеют небольшие пики со значениями ~13 и ~7, соответ-
твенно.

Петли диэлектрического гистерезиса исследовались на 50 Hz при по-
ощи схемы, предусматривающей компенсацию проводимости [11].

В интервале температур от комнатной до 120° петли гистерезиса не блюдаются даже при напряженности поля 10 kVcм$^{-1}$, выше которой на пает пробой образца. От 120 до 147° наблюдаются ненасыщенные пе гистерезиса. Вид петли при 165°, показанной на рис. 3, свидетельств о большой проводимости кристалла. По петлям гистерезиса рассчить лась спонтанная поляризация и коэрцитивное поле.

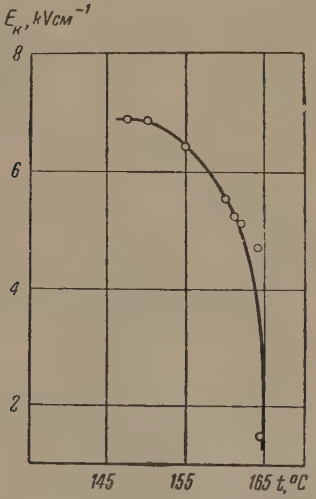


Рис. 4. Зависимость коэрцитивного поля $NaNO_2$ от температуры

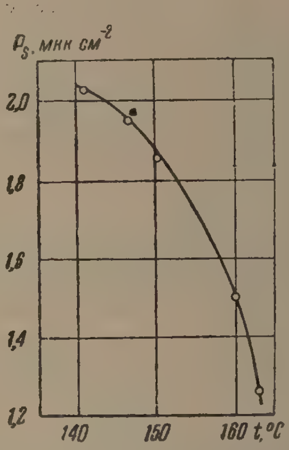


Рис. 5. Зависимость спонтанной поляризации $NaNO_2$ от температуры

Зависимость P_s и $E_к$ от температуры приведена на рис. 4 и 5. При 14 спонтанная поляризация равна 2 мкк см$^{-2}$, а коэрцитивное поле 7 kVcм$^{-1}$. Вид петель гистерезиса, а также зависимость коэрцитивно поля от температуры свидетельствуют о большой жесткости NaN в интервале от комнатной температуры до 147°, причем при приближени к точке Кюри спонтанная поляризация и коэрцитивное поле резко падаю Образцы, использованные в наших измерениях, имели меньшую величин P_s и большее значение $E_к$, чем приведенные Савадой [19]. Это объясняетс различием условий выращивания кристаллов, а также большой гигр скопичностью нитрита натрия.

Приносим благодарность В. И. Пахомову и Г. М. Лобановой за ориен тировку образцов, И. Фениной за помощь при экспериментах и Л. А. Шу валову и И. С. Резу за обсуждение результатов измерений.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Литература

1. Желудев И. С., Шувалов Л. А., Кристаллография, **1**, 681 (1956).
2. Желудев И. С., Шувалов Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 264 (1957
3. Желудев И. С., Сонин А. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1441 (1958
4. Сонин А. С., Желудев И. С., Кристаллография, **4**, 487 (1959).
5. Ziegler G. F., Phys. Rev., **38**, 1040 (1931).
6. Carpenter G. B., Acta Cryst., **5**, 132 (1952).
7. Strijk B., MacGillavry C. H., Rec. trav. chim., **62**, 703 (1943).
8. Белов Н. В., Бутузов В. А., Докл. АН СССР, **54**, 721 (1946).
9. Sawada S., Nomura S., Fujii S., Ioshida I., Phys. Rev., Letter **1**, 320 (1958).
10. Беляев Л. М., Витовский Б. В., Добржанский Г. Ф., Сб. Ро кристаллов, т. I, стр. 253. Изд. АН СССР, 1957.
11. Diamant H., Drenck K., Pepinsky R., Rev. Sci. Inst., **28**, 30 (1957

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. М. СИЛЬВЕСТРОВА

К ВОПРОСУ О ПРИЕМНИКАХ СВЕТОВОЙ РАДИАЦИИ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Как уже описано в работах [1—3], можно, используя пироэлектриче- ий эффект, создать приемники световой радиации для области видимого ектра и инфракрасного. Нами была исследована возможность исполь- зания кристалла триглицинсульфата в качестве приемника световой диации. При освещении кристаллов пироэлектриков импульсами света, к указано в работе [1], можно наблюдать напряжение либо на кристал- , либо на сопротивлении, включенном последовательно с освещаемым исталлом. Пироток выражается следующей формулой

$$i = \frac{dP}{dt} = \gamma \frac{dT}{dt} ,$$

е P — поляризация образца; $\gamma = dP/dT$ — пиропостоянная образца; $'/dt$ — скорость изменения температуры образца.

Так как кристаллы-сегнетоэлектрики обладают большими значениями пропостоянной, с одной стороны, и зависимостью состояния поляризации температуры и наложенного постоян- ого поляризующего поля, с другой сто- оны, то для создания приемника инте- есно исследовать зависимость пиронапря- ения от всех этих параметров. Для этого ода исследований мы остановились на ростом способе расположения кристалла о отношению к падающему на него све- у (рис. 1).

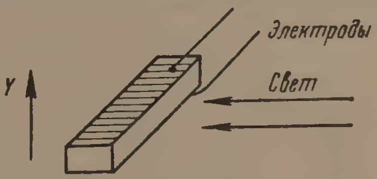


Рис. 1. Расположение кристалла по отношению к падающему свету

Пластинки кристаллов среза, перпен- икулярного полярной оси, имели размеры 6×3, 5×1,5 и 6×3 × 1 мм. лектродами служило сусальное серебро. В качестве источника све- а служила лампа накаливания 30 W, 6 V, расположенная на опти- еской скамье на расстоянии 1 м от кристалла. Изображение нити сточника света фокусировалось на круглые отверстия диска, находящие- ся друг от друга на расстоянии, равном диаметру отверстия (оптика бы- а стеклянная). Далее прерывистый пучок света фокусировался на крис- талл. Частота преобразования могла изменяться от 200 до 5000 Hz.

Электрическая схема установки изображена на рис. 2. Напряжение с кристаллической пластинки подавалось на вход усилителя. Схема позволяла усиливать электрический сигнал и не усиливала наводки, идущие с кристалла. Использование отрицательной обратной связи позволило в значительной степени скомпенсировать влияние длинных соединительных проводов. Это дало возможность отнести кристалл довольно далеко от входа усилителя, поместив его в термостат, а также вести измерения с подачей на кристалл высоких поляризующих полей. Уровень шумов на входе 28ИМ обычно не превышал $10 \cdot 15^{-6}$ V. Отсчет значений пиронапряжения велся по шкале 28ИМ.

Результаты измерения зависимости пиронапряжения от температуры приведены на рис. 3 (эти и описанные ниже измерения проводились при частоте преобразования 1720 Hz). Отчетливо виден подъем чувствительности приемника в области температур порядка 40° и далее сильное па-

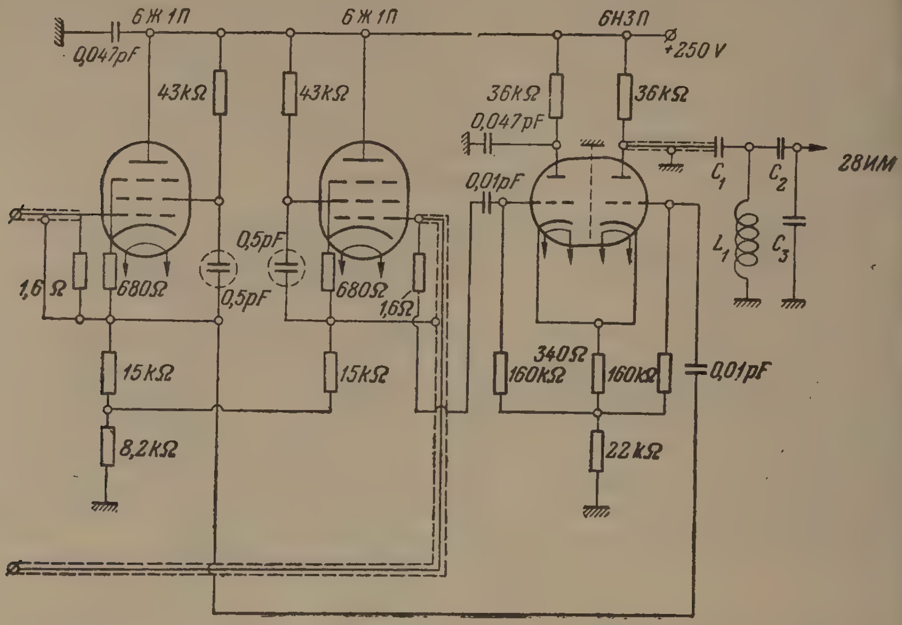
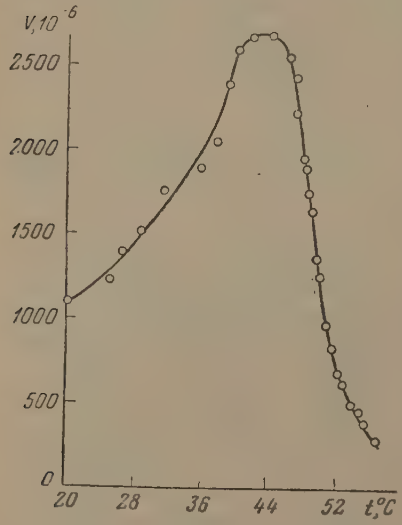


Рис. 2. Электрическая схема установки

дение ее, начиная с температуры 46 ÷ 47°. Образец все время находилс в заполяризованном состоянии, и измерения велись так, что на него был наложено постоянное поле 6000 V см$^{-1}$. Если же образец предварительн заполяризовать, а при измерениях не накладывать постоянное поле, т чувствительность начинает падать с 45,5 и снижается до нуля при 48,5°. Однако если наложить теперь постоянные поля чувствительность растет с ростом поля.



Результат исследования влияния постоянного напряжения на ход пиронапряжения при некоторых температурах приведен на рис. 4. Результат влияния переполяризующего постоянного поля на пиронапряжение на приемнике при 20° иллюстрируется рис. 5, из которого хорошо видна гистерезисная зависимость пиронапряжения от величины поля. Коэрцитивное поле образца, оцененное по этим измерениям, равно 400 Vсм$^{-1}$, что хорошо согласуется с данными работы [4].

Рис. 3. Зависимость пиронапряжения на входе усилителя 28ИМ от температуры

Полученные данные позволяют сделать следующий вывод. Наиболее удобно использовать данный кристалл в качестве приемника световой радиации в области температур 40÷45,5°, ибо здесь чувствительность кристалла возрастает в 2,5÷2,7 раза по сравнению с чувствительностью при комнатной температуре. Так как в этой области температур кристалл уже обладает достаточно большими значениями диэлектрической проницаемости, то, кроме того, упрощается вопрос согласования приемника с входом усилителя. Если необходимо работать в области температур до 50°, то нужно накладывать на образец большие постоянные поляризующие

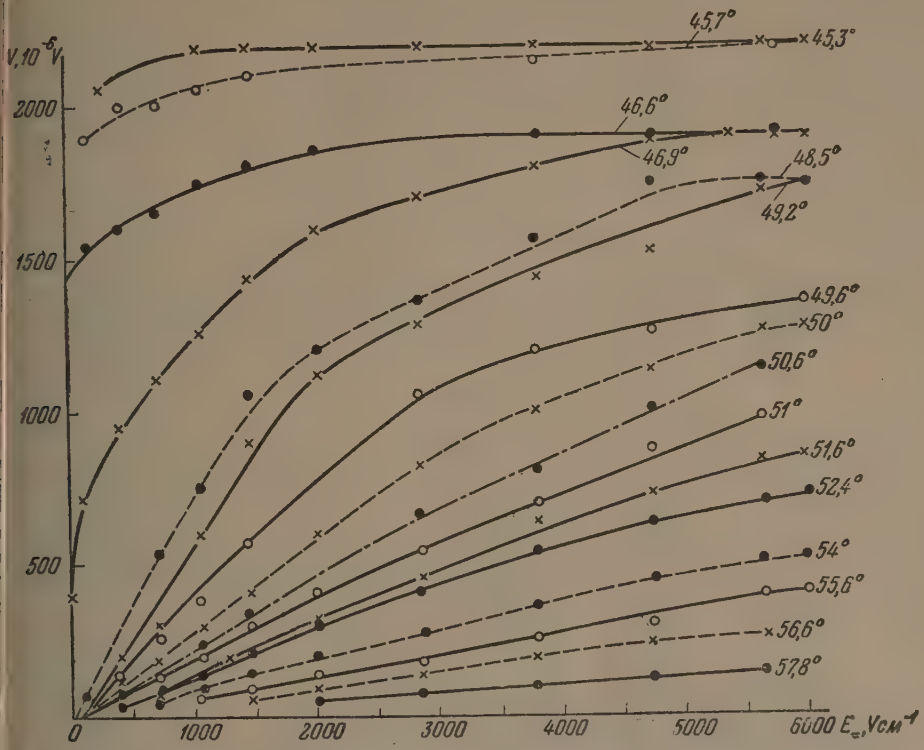


Рис. 4. Зависимость пиронапряжения на входе усилителя 28ИМ от постоянного поля при различных температурах

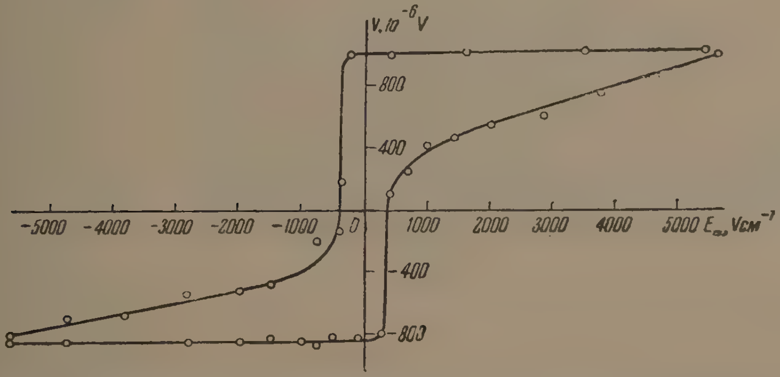


Рис. 5. Зависимость пиронапряжения на входе усилителя 28ИМ от постоянного переполяризующего поля при комнатной температуре

оля. Кратковременно наложенные поля противоположной полярности лоть до 180÷200 Vсм⁻¹ не снижают чувствительности приемника.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность Ю. Н. Сильстрову за предоставленную в наше распоряжение схему усилителя В. П. Константиновой за предоставление образцов для исследования.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Литература

Chynoweth A. G., J. Appl. Phys., 27, 78 (1956).
Chynoweth A. G., Phys. Rev., 10, 707 (1956).
Perls T. A., Diesel I., Dobrov W. I., J. Appl. Phys., 29, 1297 (1958).
Savage A., Miller R. C., J. Appl. Phys., 30, 1646 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

Л. А. ШУВАЛОВ и Ю. С. ЛИХАЧЕВА

ЗАТУХАНИЕ КОЛЕБАНИЙ ПЬЕЗОРЕЗОНАТОРОВ ИЗ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Введение

Хорошо известно, что затухание механических колебаний и звуковых волн в ферромагнетиках аномально велико по сравнению с затуханием в других металлах, имеет максимум в точке Кюри и сильно зависит от приложенного к образцу постоянного магнитного поля. Эти аномалии довольно подробно изучены и объясняются в основном эффектом переориентации ферромагнитных доменов (см., например, [1]).

Затухание механических колебаний и звуковых волн в сегнетоэлектриках также обладает во многом аналогичными аномалиями. Среди немногочисленных исследований, посвященных этим вопросам, можно указать работу Прайса [2] и серию работ Яковлева с сотрудниками [3—5 по изучению поглощения ультразвука в сегнетовой соли, работы по изучению поглощения ультразвука и внутреннего трения в керамике титаната бария [6, 7] и работу Маттиаса [8], в которой исследовалось затухание в пьезорезонаторах из сегнетоэлектриков (сегнетова соль).

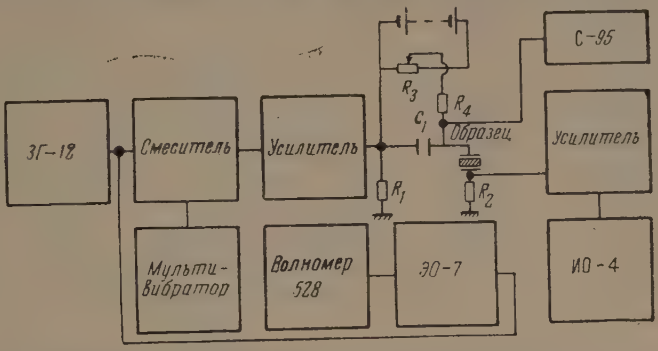
Хотя сегнетоэлектрическая природа аномалий затухания в сегнетоэлектриках несомненна, в их объяснении (в частности, при оценке роли доменных процессов) имеется ряд расхождений, а экспериментальные данные очень скудны. Все это делает целесообразным постановку новых исследований. Более того, изучение затухания, прежде всего на монокристаллах, может явиться плодотворным методом исследования некоторых основных проявлений сегнетоэлектричества, в первую очередь доменной структуры, влияния на нее примесей, облучения, старения и т. д., а в перспективе — роли дислокаций в механизме переориентации доменов, а также может представить и практический интерес при разработке фильтров и акустических систем.

Ниже описываются некоторые эксперименты по изучению затухания в пьезорезонаторах из сегнетовой соли, как обычной, так и подвергшейся γ-облучению, а также в пьезорезонаторах из триглицинсульфата.

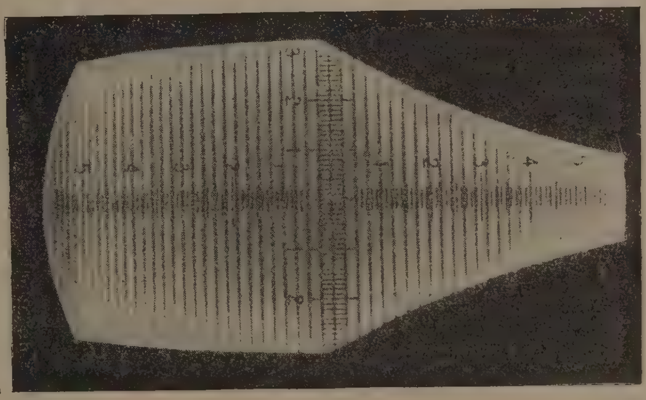
1. Методика измерений

Для исследования затухания в пьезорезонаторах из сегнетоэлектрических монокристаллов был выбран метод, основанный на непосредственном измерении затухания собственных механических колебаний резонатора и обладающий рядом преимуществ по сравнению с другими методами.

Схема установки показана на рис. 1. На термостатируемый образец подавались радиоимпульсы, частота заполнения которых подбиралась равной частоте последовательного резонанса образца и измерялась по фигурам Лиссажу сравнением с частотой точного генератора. Частота последовательного резонанса принималась за собственную частоту резонатора (допускаемой при этом малой ошибкой мы пренебрегали). Наступление резонанса регистрировалось по экрану осциллографа, ко входу орого через усилитель было подсоединено низкоомное сопротивление $R \approx 30\ \Omega$), включенное последовательно с образцом. В промежутках жду импульсами происходило свободное затухание механических коаний резонатора. В итоге на экране осциллографа наблюдалась стационая картина (рис. 2), по фотоснимкам которой (или визуально) определялся, с учетом меток времени и собственной частоты резонатора, логарифмический декремент затухания δ. Через конденсатор C_1 на образец могло подаваться постоянное поле $E_=$, измерявшееся набором электростатических вольтметров. Из-за того, что сегнетоэлектрики могут обладать значительным ΔE-эффектом (зависимостью упругости от $E_=$), для каждого значения $E_=$ в таких случаях приходилось заново устанавливать резонансную частоту.



с. 1. Принципиальная ема установки для измерения затухания в пьезорезонаторах



ис. 2. Типичная картина затухания, наблюдаемая на экране осциллографа. Резонатор из среза $X45°$ кристалла сегнетовой соли при $E_= = 0$ и $t = 36{,}8$; $\delta = 0{,}0059$

Так как резонатор является электромеханическим преобразователем, его затухание (особенно в случае сегнетоэлектриков) зависит от условий на электрической стороне. Для того чтобы получить режим, близкий к режиму короткого замыкания, общее сопротивление в цепи резонатора $R_1 + R_2$ было взято малым по сравнению с наименьшим эквивалентным сопротивлением резонатора. Кроме того, была определена зависимость δ от $R_1 + R_2$, экстраполяция которой до $R_1 + R_2 = 0$ показала, что конечность значения $R_1 + R_2$ вносит лишь небольшое изменение в значение δ ($\sim 3\%$).

Строго говоря, для сегнетоэлектрического пьезорезонатора * можно указывать значение резонансной (или собственной) частоты, модуля упру-

---

* Мы полагаем целесообразным употреблять здесь и ниже термин «сегнетоэлектрический пьезорезонатор», который подчеркивает многочисленные специфические свойства пьезорезонатора из сегнетоэлектрического кристалла, колебания которого связаны с «сегнетоэлектрической» (аномальной) константой упругости. Ясно, что не всякий пьезорезонатор из сегнетоэлектрического кристалла будет в этом смысле сегнетоэлектрическим пьезорезонатором.

гости и т. д. не вообще, а лишь для данной амплитуды колебаний, так ка при больших амплитудах колебаний начинает существенно сказыватьс особенно вблизи точки Кюри, нелинейность его упругих свойств, чт приводит, как отмечалось в свое время одним из авторов работы [9 к наклону резонансной кривой, появлению на ней гистерезисных скачко амплитуды и, следовательно, неоднозначности резонансной частоты[*] Кроме того, следует учесть, что при больших амплитудах колебаний происходит заметный разогрев резонатора, и притом неоднородный; наличи градиента температур (а следовательно, и градиента упругости, весьм большого вблизи точки Кюри) также вносит нелинейность и еще боле осложняет наблюдаемую картину. Чтобы пренебречь этими явлениями начинающими заметно проявляться в исследовавшихся образцах $X45°$ среза сегнетовой соли при напряженностях возбуждающего поля порядка 10÷30 Vсм$^{-1}$ (различие в частотах подскока и соскока амплитуды достигало нескольких сот герц), и считать резонатор линейным, амплитуда возбуждающего поля при измерениях бралась не превышающеі 0,5 Vсм$^{-1}$.

Непосредственное определение амплитуды колебаний резонатора весьма затруднительно; поэтому измерения проводились не при постоянной амплитуде колебаний A (что было бы наиболее желательным ввиду зависимости затухания от амплитуды колебаний), а при постоянной амплитуде тока через резонатор, т. е. при $V_{R_2} = \text{const}$. При этом амплитуда колебаний резонатора при $E_= = 0$ не оставалась постоянной с изменением температуры, а уменьшалась при приближении к точке Кюри из-за роста пьезомодуля e_{ij}. Поскольку при бравшихся значениях V_{R_1} $\partial\delta / \partial A > 0$, использованная нормировка условий эксперимента приводила, вообще говоря, к некоторому сглаживанию максимума на кривой $\delta = f(t)$ (t — температура). К обратному результату приводит из-за максимума пьезомодуля d_{ij} в точке Кюри нормировка условий, при которой берется $V_{R_1} = \text{const}$ (именно при таких условиях проводились опыты Маттиасом [8]). Как показали контрольные эксперименты, различие в значениях δ при $E_= = 0$ при двух разных нормировках даже в точке Кюри не превышает $\sim 15\%$. При больших $E_=$ различие в температурных зависимостях должно быть еще меньше.

Чтобы можно было пренебречь ошибкой за счет отклонения реальной кривой затухания от экспоненты [10], число «периодов» колебаний при отсчете бралось достаточно большим (от 10 до 300 в зависимости от величины δ).

2. Образцы для исследования

Образцы в форме прямоугольных брусков (примерные размеры $20 \times 4 \times 2$ мм) вырезались из монокристаллов, выращенных по обычной методике, и испытывались на колебаниях сжатия — растяжения по длине. На главные (наибольшие) грани образцов наносились электроды из сусального (или напыленного) серебра.

Образцы крепились либо на жестких выводах, прикрепленных проводящим клеем в центрах главных граней образца, либо зажимались между слабо пружинящими ножевыми контактами по узловой (средней) линии. Контрольные измерения показали, что вид крепления и способ покрытия электродами не оказывают заметного влияния на значение δ. Смонтированный образец помещался в баллон из-под пальчиковой лампы, который затем заклеивался.

---

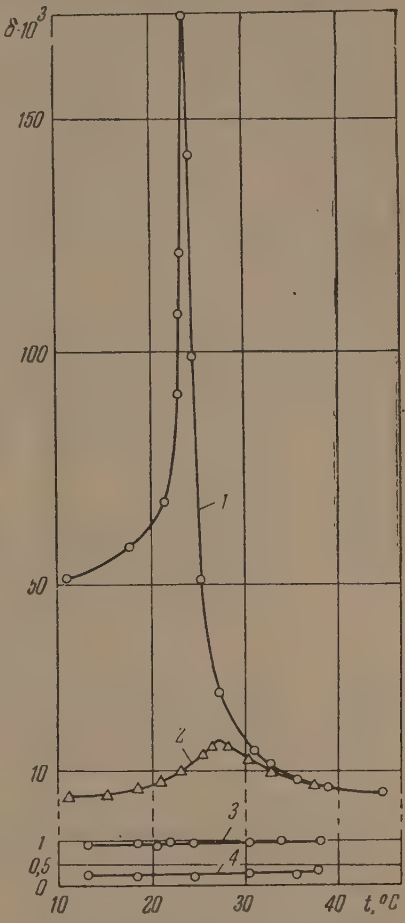
[*] Наличие у сегнетоэлектрического резонатора двух устойчивых значений амплитуды при одной частоте может быть в принципе использовано для создания бистабильных элементов логических и других переключающих схем.

3. Экспериментальные результаты

На брусках срезов X 45°, Y 45° и Z 45° сегнетовой соли были изме- ены зависимости $\delta = f(t)$ при $E_= = \text{const}$ и зависимости $\delta = \varphi(E_=)$ при $= \text{const}$, приведенные на рис. 3 и 4.

Из рис. 3 легко видеть, что, во-первых, у брусков среза X 45° при $_= = 0$ в сегнетоэлектрической области вдали от точки Кюри δ на $2 \div 3$ рядка выше, чем у брусков срезов Y 45° Z 45°. Во-вторых, у брусков среза X 45° ри $E_= = 0$ δ сильно зависит от темпе- атуры и в точке Кюри* имеет резкий аксимум, а у брусков срезов Y 45° и 45° температурная зависимость δ почти ссутствует, и в точках Кюри нет особен- остей δ. Выше точки Кюри δ у брусков реза X 45° быстро падает и, начиная с $5 \div 37$°, слабо зависит от t, сохраняя начение, отличное на порядок от значе- ий δ у брусков срезов Y 45° и Z 45°. ривая $\delta = f(t)$ для среза X 45° при $_= = 0$, построенная по данным Маттиаса 3], очень близка к полученной нами, о максимум ее в точке Кюри более плав- ый и высокий.

Влияние $E_=$ на δ у брусков среза 45° и срезов Y 45° и Z 45° также резко азлично. Если у последних δ не зависит т $E_=$, то у брусков среза X 45° в сегне- оэлектрической области и в некоторой е окрестности δ сильно зависит от $E_=$, притом сложным образом (рис. 4).



ис. 3. Зависимость δ от температуры для брус- ов среза X45° при $E_= = 0$ (*1*) и $E_= = 2000$ Vсм$^{-1}$), среза Y45° (*3*) и среза Z45° (*4*) кристалла сегнетовой соли

ростом $E_=$ δ сначала растет, проходит через максимум, затем быстро, потом все более медленно падает, становясь практически постоянным ри $E_= = 1200 \div 1500$ Vсм$^{-1}$. Влияние $E_=$ на δ наиболее ярко выраже- о в районе точки Кюри и, уменьшаясь, сохраняется за пределами егнетоэлектрической области в интервале ∼10°. Точка максимума δ а кривой $\delta = \varphi(E_=)$ с ростом температуры и приближением к точке Кюри сдвигается влево и, примерно начиная с точки Кюри, лежит при $_= = 0$.

Температурная зависимость δ у брусков среза X 45° при больших $E_=$ ильно сглаживается (кривая *2* на рис. 3); однако максимум, хотя и ного меньший, сохраняется (так как точка Кюри при наложении $E_=$ двигается вправо, то и максимум кривой *2* на рис. 3 лежит правее, ем у кривой *1*). Эта кривая очень близка к аналогичной кривой, рассчитанной из данных Маттиаса [8], но лежит несколько выше.

Затухание резонаторов среза X 45° при температурах ниже точки Кюри в области значений $E_=$, сильно влияющих на δ, оказалось ярко

---

* Как показали предварительные измерения, все описываемые далее особенности в районе верхней точки Кюри имеют место и в районе нижней точки Кюри.

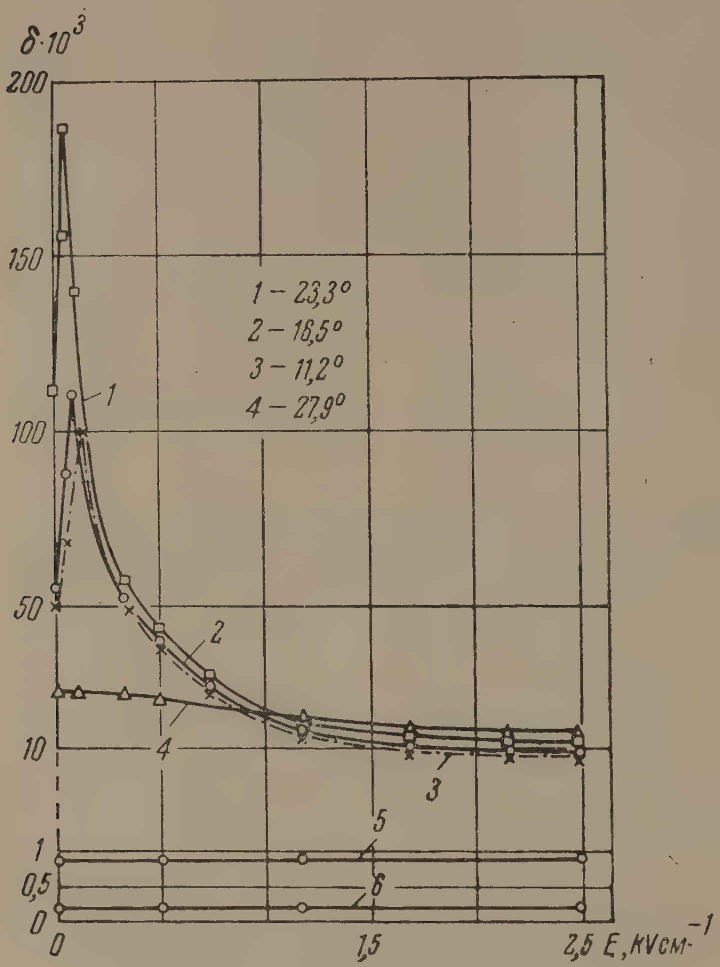


Рис. 4. Зависимост δ от $E_=$ для бруско среза $X45°$ при ра ных температура $(1—4)$ и брусков сре за $Y45°$ (5) и сре $Z45°$ (6) сегнетово соли. Для кривы $1—4$ приведена толь ко одна ветвь (пр уменьшении $E_=$)

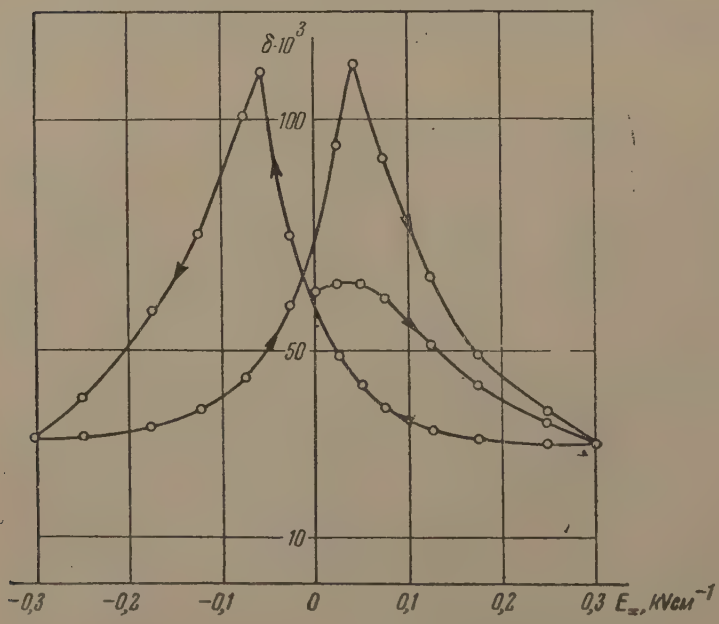


Рис. 5. Гистерезисная кривая типа «бабочки» зависимости δ от $E_=$ для бруска среза $X45°$ сегнетовой соли при $t = 17{,}0°$. Стрелками указана последовательность изменения $E_=$

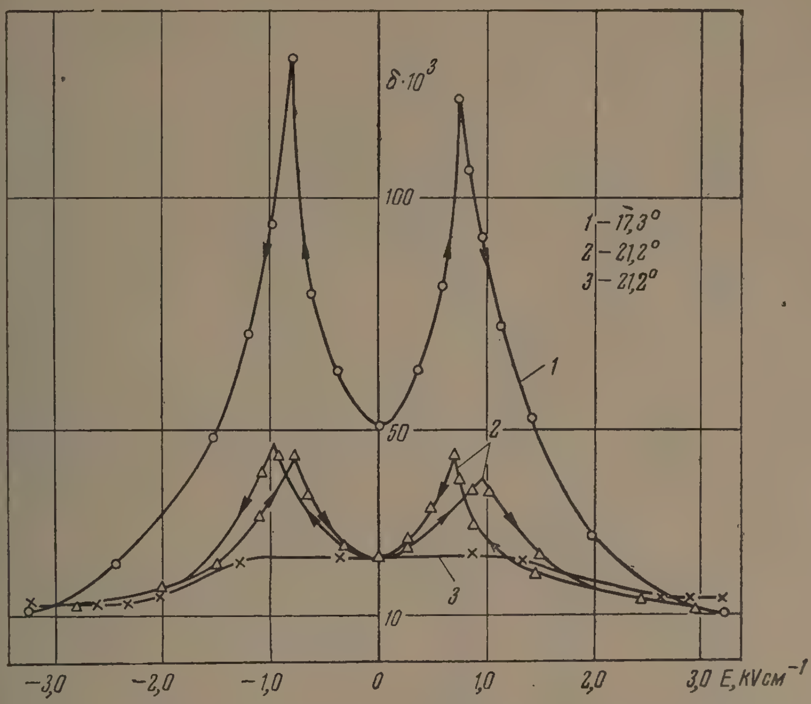


Рис. 6. Зависимость δ от $E_=$ для резонаторов из X-среза сегнетовой соли, получивших различную дозу γ-радиации (*1* и *2* — $3 \cdot 10^5$ г; *3* — $11 \cdot 10^5$ г). Стрелками указана последовательность изменения $E_=$. Кривая *1* построена только для случая роста $E_=$, кривая *2* — для полного цикла изменения $E_=$

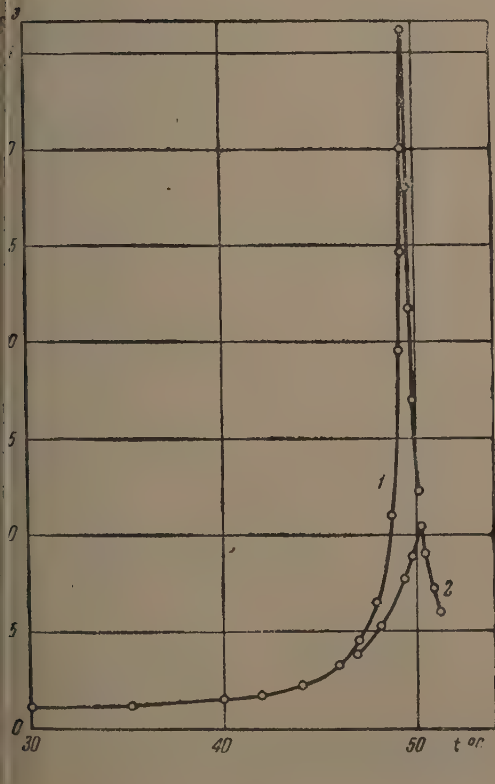


Рис. 7. Зависимость δ от температуры для брусков Y-среза ТГС с длиной, параллельной оси z, при $E_= = 0$ (*1*) и $E_= = 3000$ Vсм$^{-1}$ (*2*)

выраженной неоднозначной функцией $E_=$, сильно зависящей от то
как предварительно изменялось $E_=$. Как показано на рис. 5, при п
воначальном росте $E_=$ δ проходит через сравнительно невысокий и пл
ный максимум, а при обратном изменении (уменьшении) $E_=$ крив
$\delta = \varphi(E_=)$ проходит ниже и максимум δ смещается в область по
другого знака («отрицательных»), резко возрастает и становится остр
т. е. совпадает с максимумом $\partial\delta / \partial E_=$. Таким же становится максим
δ при $E_= > 0$, когда проходится второй полуцикл изменения $E_=$. В и
ге получается характерная примерно симметричная гистерезисная к
вая типа «бабочки» с точкой пересечения ветвей при $E_= \approx 0$. После
ющие циклы изменения $E_=$ не вносят существенных изменений в фор
кривой и не перемещают заметно положения $\delta_{\text{макс}}$ относительно оси E

Далее было обнаружено, что если сегнетоэлектрический резонат
из сегнетовой соли подвергнуть интенсивному облучению γ-лучами,
существенно уменьшится значение δ при $E_= = 0$ и его зависимость
температуры и резко изменится характер зависимости $\delta = \varphi(E$
(рис. 6). По мере увеличения полученной кристаллом дозы радиац
вместе с общим снижением δ максимумы на кривой $\delta = \varphi(E_=)$ сниж
ются и удаляются от оси ординат. При дозе порядка 10^6 r максимум
пропадают и δ почти перестает зависеть от $E_=$*.

Предварительное исследование сегнетоэлектрических резонаторов
триглицинсульфата (ТГС) показало, что бруски Y-среза ТГС в сегнет
электрической области обладают существенно меньшим затуханием, че
бруски среза $X45°$ сегнетовой соли: также существенно меньше для н
влияние поля $E_=$ на δ (рис. 7). Зависимость $\delta = f(t)$ при $E_= = 0$ для бр
сков Y-среза ТГС имеет в районе точки Кюри еще более резкий максиму
который при снижении температуры смещается влево по сравнению с п
ложением при ее возрастании. Наложение больших полей сильно сн
жает этот максимум, но не устраняет его полностью.

4. Обсуждение результатов

Полученные результаты можно объяснить, приняв во внимание рол
доменной структуры и ее особенности у исследованных кристалло

Среди резонаторов из 45-градусных срезов сегнетовой соли, работа
щих на колебаниях сжатия — растяжения по длине, только резонатор
из среза X 45° являются сегнетоэлектрическими (см. примечание н
стр. 1217), так как в их эффективную упругую константу входит аномал
ная константа s_{44}, и их колебания могут сопровождаться периодическо
гистерезисной переориентацией доменов (это же относится и к пласти
нам X-среза, работающим на контурных колебаниях). Поэтому тольк
у этих резонаторов обнаруживаются аномалии в зависимости $\delta = f$ (t
и зависимость δ от $E_=$, а значения δ при $E_= = 0$ в сегнетоэлектрическо
области относительно очень велики. Сегнетоэлектрическими являютс
и изучавшиеся резонаторы из ТГС в виде брусков, наибольшая гран
которых перпендикулярна полярной оси Y.

Сильную зависимость δ от температуры и резкий пик δ в район
точки Кюри при $E_= = 0$ у сегнетоэлектрических резонаторов (рис. 3
7) можно объяснить большой зависимостью подвижности доменов о
температуры и стремлением подвижности к ∞ при приближении к точк
Кюри. Этим же объясняется то, что $\delta_{\text{макс}}$ и минимальное значение ре
зонансной частоты для брусков среза X 45° совпадают по температур
Бóльшая высота пика δ при $E_= = 0$, получающегося из данных Маттиаса
[8], согласуется с различием в условиях нормировки (см. раздел 1),

---

* Эти измерения проводились на контурных колебаниях пластин X-среза. Так ка
резонаторы были приготовлены недостаточно качественно, абсолютные значения
(особенно $\delta_{\text{мин}}$) нуждаются в некотором уточнении.

олько меньшие значения на кривой $\delta = f(t)$ при большом $E_=$ можно
снить индивидуальными особенностями кристаллов, а может быть,
нтировкой.

При наложении на сегнетоэлектрический резонатор поля $E_=$ (в на-
лении полярной оси) увеличение $E_=$ сначала благоприятствует пе-
иентации доменов при колебаниях (рис. 4 и 5); поэтому δ растет,
игая максимума при $E_= \approx E_{\text{коэрц}}$ при максимальном значении $\partial P / \partial E$,
а наиболее легко при данной температуре происходит периодическая
ориентация доменов в слабых переменных полях. Ясно, что с при-
жением к точке Кюри вместе с уменьшением $E_{\text{коэрц}}$ положения $\delta_{\text{макс}}$
щаются к $E_= = 0$. При дальнейшем росте $E_=$ по мере монодомениза-
кристалла доменный механизм потерь играет все меньшую роль
ухание падает) и, наконец, полностью выключается (δ перестает за-
ть от $E_=$ и слабо зависит от t). Заметим, что при таких же значе-
х полей исчезает ΔE-эффект. То, что эти поля в несколько раз выше
ей насыщения, можно, следуя Маттиасу [8], объяснить тем, что ме-
ические напряжения в колеблющемся резонаторе вызывают такие
альные поля, которые вновь создают домены. Кроме того, возможно
ранение отдельных «упрямых» доменов и при полях, существенно
ьших полей насыщения. Отличие первичного хода зависимости $\delta =$
$(E_=)$ от последующих (рис. 5) можно объяснить так же, как отли-
«девственной» ветви зависимости P от E от последующих (см., на-
мер, [11]), учитывая, что образец «запоминает» наложение постоян-
о поля, легко объяснить перемещение $\delta_{\text{макс}}$ при уменьшении поля
бласть $E_= < 0$ и всю кривую типа «бабочки». Сохранение пика δ
очке Кюри при больших $E_=$, когда доменные потери отсутствуют,
кно объяснить термодинамической теорией фазовых переходов (см.,
ример, [5]).

Отметим, что зависимости $\delta = \varphi(E_=)$ и $\delta = f(t)$ аналогичны зависи-
стям реверсивной диэлектрической проницаемости ε (а также воспри-
ивости) от $E_=$ и t. Это нам представляется вполне естественным,
как та и другая величины, существенно различные по своим про-
ениям, в значительной мере определяются процессами переориентации
енов. В частности, так же как и для ε, для δ брусков среза X 45°
нетовой соли выше точки Кюри, по-видимому, выполняется закон
ри — Вейсса; однако для надежного определения постоянной Кюри
жны более точные измерения.

Связь затухания и поведения доменной структуры наглядно видна
сегнетоэлектрических резонаторов, облученных γ-лучами. Как показа-
Желудев и Юрин [12, 13], при облучении петля гистерезиса сегнето-
й соли из обычной превращается в двойную; критическое поле $E_{\text{кр}}$,
и котором начинается процесс переориентации доменов, возрастает
мере увеличения дозы, полученной кристаллом. Поэтому уменьшается
при $E_= < E_{\text{кр}}$, по мере облучения раздвигаются положения $\delta_{\text{макс}}$ на
ивой $\delta = \varphi(E_=)$ и при полном цикле изменения $E_=$ кривая содер-
т две характерные петли типа «бабочки» с максимумами, соответст-
ющими коэрцитивным полям двух петель (рис. 6). При больших до-
х, полученных кристаллом, петля гистерезиса полностью вырождается,
мены жестко закрепляются и вообще не могут переориентироваться.
этому δ перестает зависеть от $E_=$. Можно считать, что подобные из-
енения δ у сегнетоэлектрических резонаторов будут иметь место во
ех случаях закрепления доменов (при различных облучениях, введе-
ии примесей, старении [14]). Поэтому измерение δ может явиться
вствительным методом изучения этих явлений и изменений доменной
руктуры.

Можно полагать, что меньшее δ и меньшая зависимость δ от $E_=$ у сег-
тоэлектрических резонаторов из ТГС (по сравнению с резонаторами
среза X 45° сегнетовой соли) объясняется тем, что потери за счет пере-

ориентации доменов в кристалле ТГС существенно меньше, ввиду н
сталлографического различия доменной структуры кристаллов ТГ
сегнетовой соли (у первых нет перестройки решетки при переориента
доменов [15], у вторых она есть [16]). Можно утверждать, что для к
таллов, имеющих одинаковую симметрию доменов (здесь $2 = C_2$), но о
чающихся тем, что в параэлектрической фазе один кристалл обладает
зоэффектом (сегнетова соль — класс $2 : 2 = D_2$), а другой — нет (ТГ
класс $2 : m = C_{2h}$) *, вообще характерно существенное различие в з
хании, характеристиках импульсной переполяризации и других свойст
зависящих от характера доменной структуры.

В заключение авторы выражают благодарность К. А. Плужникову
участие в проведении измерений, И. С. Желудеву, М. И. Ярославск
и В. А. Юрину за плодотворные дискуссии и Е. Г. Бронников
А. И. Ярославскому за помощь при изготовлении образцов и нала
методики.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Литература

1. Бозорт Р., Ферромагнетизм.— ИЛ, М., 1956.
2. Price W. J., Phys. Rev., **75**, 964 (1949).
3. Яковлев И. А., Величкина Т. С., Баранский К. Н., Ж. эк
рим. и теор. физ., **32**, 935 (1957).
4. Яковлев И. А., Величкина Т. С., Баранский К. Н., Ж. эк
рим. и теор. физ., **33**, 1075 (1957).
5. Яковлев И. А., Величкина Т. С., Усп. физ. наук, **63**, 411 (1957).
6. Takuro I., J. Phys. Soc. Jap., **13**, 809 (1958).
7. Hueter T., Neuhaus D., J. Acoust. Soc. Amer., **27**, 292 (1955).
8. Matthias B., Helv. Phys. Acta., **16**, 99 (1943).
9. Красильников В. А., Шувалов Л. А., Шеин А. С., Доклад
совещании по вопросам физической и измерительной акустики. Ленинг
январь, 1951.
10. Зайдельман Р. Л., Заводск. лабор., **25**, 1233 (1959).
11. Гуревич В. М., Желудев И. С., Рез И. С., Кристаллография
№ 5 (1960).
12. Желудев И. С., Юрин В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 211 (195
13. Юрин В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 329 (1957).
14. Юрин В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **24**, № 11 (1960).
15. Шувалов Л. А., Александров К. С., Желудев И. С., Кристал
графия, **4**, 130 (1959).
16. Желудев И. С., Шувалов Л. А., Труды Ин-та кристаллографии,
59 (1956).

---

* Поэтому резонаторы из ТГС ниже точки Кюри при $E_{=} = 0$ возбуждаются толь
при естественной униполярности, а выше точки Кюри вообще перестают возбуждатьс

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. С. ЖЕЛУДЕВ

КОЛЕБАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАЯТНИКОВ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

В работе [1] нами было описано явление собственных и вынужденных
ебаний диэлектрических маятников. В этой работе обращалось вни-
ие на трудности объяснения обнаруженного явления и высказывалось
дположение о том, что амплитуда колебаний является функцией поля-
ации диэлектрика маятника. В настоящем сообщении приводятся ре-
ьтаты опытов, поставленных для качественного выяснения этой связи.
годика эксперимента в этом случае была та же, что и в опытах, описан-
к в [1].

На рис. 1 приведена зависимость амплитуды вынужденных колебаний
тника от напряженности переменного поля для случая, когда в каче-
е активного элемента маятника использовались диски X-среза кри-
ллов сегнетовой соли. Зависимость снята при температуре 11° на
тоте 99 Hz, равной собственной частоте механической системы (маят-
ка). Эта зависимость строилась по точкам, указанным на рисунке.
новременно с регистрацией (оптическим методом) амплитуды колеба-
й велось фотографирование петель диэлектрического гистерезиса ко-
лющихся маятников по обычной методике при одном и том же коэф-
циенте усиления усилителя осциллографа. Петли, соответствующие
которым амплитудным напряженностям переменного поля, также по-
заны на рис. 1

Из рис. 1 отчетливо видно, что амплитуда колебаний маятника тем
ьше, чем больше полная поляризация образца (см., например, петли
– *г*) и что наиболее сильному увеличению поляризации (поля, близкие
коэрцитивным) соответствует наиболее значительное изменение ампли-
цы колебаний (ср. петли *а* и *б*, *б* и *в*), а малому изменению поляризации
ля насыщения) — малое изменение амплитуды колебаний (ср. петли *г*
). В целом приведенная на рис. 1 зависимость $A_0 = A_0(E)$ соответствует
висимости $P = P(E_\sim)$ для сегнетоэлектриков (подчеркнем, однако, что
ваших опытах не проверялась количественная связь между величиной
ляризации и амплитудой колебаний и указанное соответствие имеет
лько грубо качественный характер).

Как известно, существует прямая связь между формой петли гистере-
са и степенью переполяризации доменов сегнетоэлектриков [2—3].
пользуя эту связь, можно заметить, что наиболее сильному изменению
плитуды колебаний маятника соответствует значительное изменение
количестве доменов, начинающих принимать участие в поляризации
и возрастании амплитуды приложенного поля (ср. петли *а* и *б*), а сла-
м изменениям амплитуды колебаний соответствуют случаи, в которых
еличение поля не приводит к существенному увеличению числа пере-
ляризующихся доменов. Можно даже думать, что в том случае, когда
еличение поля не приводит к увеличению числа переполяризующихся
менов (поля выше полей насыщения), амплитуда колебаний не изме-
ется (ср. петли *г* и *д*). (Последнее рассуждение отвечает тому положе-
ю, что основная доля поляризации в сегнетоэлектриках обусловлена
реполяризацией доменов.)

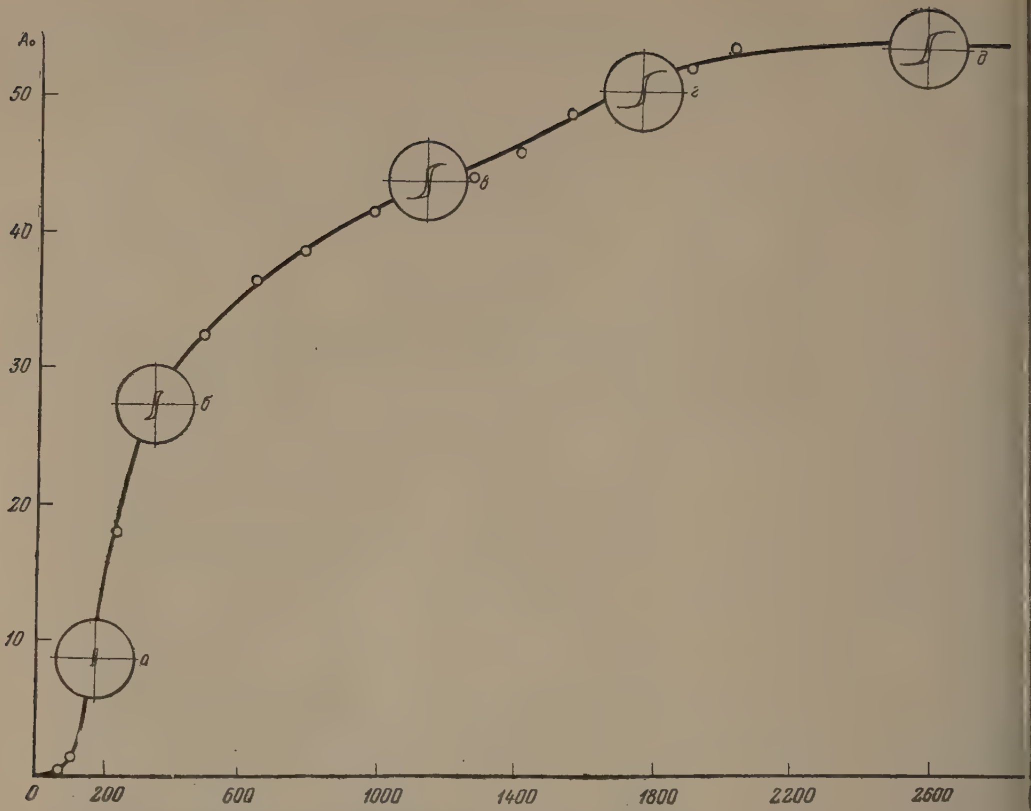


Рис. 1. Зависимость амплитуды вынужденных колебаний маятника, содержащего нетову соль, от напряженности переменного поля $E_\sim$

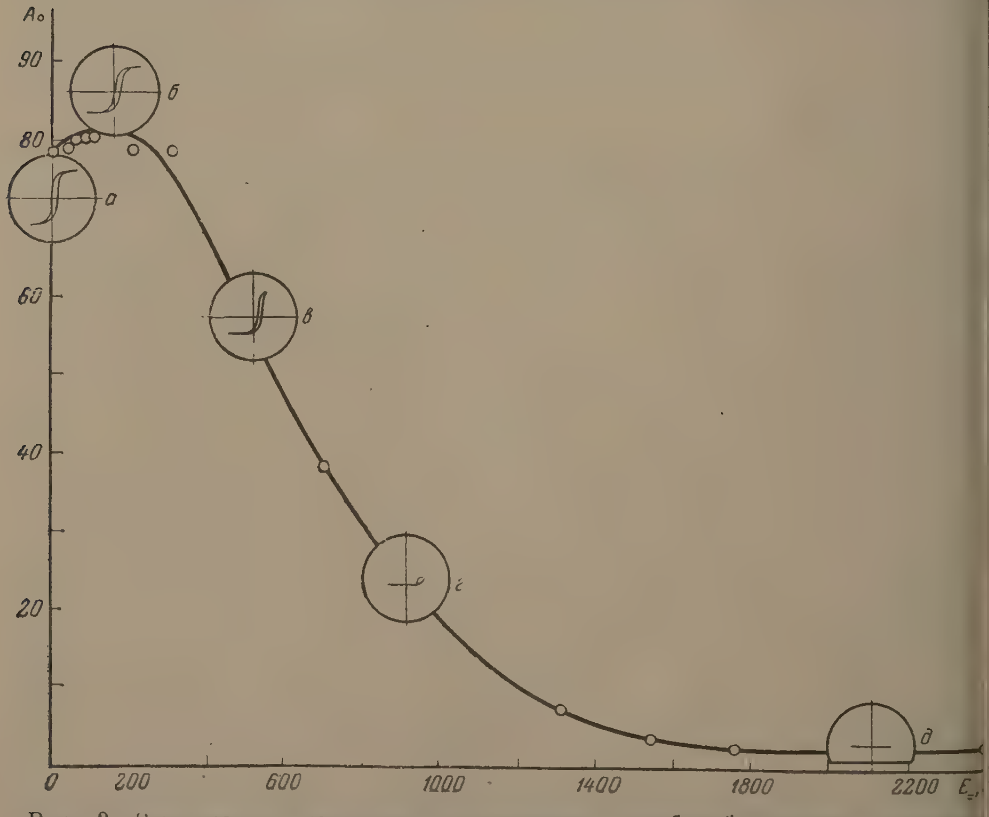


Рис. 2. Зависимость амплитуды вынужденных колебаний маятника, содержащ сегнетову соль, от напряженности постоянного поляризующего поля $E_=$. Перем ное поле $E_\sim$ во всех точках кривой одинаково и равно 1050 V см$^{-1}$

Проведенные рассуждения о связи амплитуды колебаний маятника оляризацией образца (и его доменной структурой) находят свое подрждение и при рассмотрении рис. 2. На этом рисунке приведена сняпри той же температуре и на той же частоте зависимость амплитуды ебаний маятника, содержащего сегнетову соль, от напряженности тоянного поля при одной и той же амплитуде возбуждающего переного поля ($E_\sim = 1050$ Vсм$^{-1}$). На этом рисунке также наряду с экспеентальными точками на график нанесены фотографии петель гистеиса, соответствующие различным величинам постоянных (поляризуюх) полей.

Из рис. 2 видно, что по мере уменьшения поляризации образца, обусленной наложением постоянного поля (по мере «зажатия» доменной уктуры), амплитуда колебаний маятника падает (петли *в* и *г*) и колеия практически прекращаются при полном «зажатии» доменной струкы (петля *д*). Мы не считаем возможным в настоящее время дать надежобъяснение наблюдавшемуся нами и ранее [1] возрастанию амплитуды ебаний маятников в слабых постоянных полях.

Как описанные в работе [1], так и изложенные в этой заметке результы были получены на маятниках, у которых электроды наносились посредственно на поверхность диэлектрика. Условия измерений, там образом, в этих опытах соответствовали постоянной напряженности ля в образцах. Кроме того, все указанные измерения были проведены атмосферных условиях. Представляло интерес проверить, как может азаться на колебаниях маятников их помещение в вакуум, и установть, будут ли колебаться маятники при условии, что диэлектрик помеется в пустой конденсатор так, что между образцом и конденсатором дет иметься безвоздушный промежуток (условия постоянного индурующего поля). Для этой цели был смонтирован маятник, содержащий танат бария внутри конденсатора, так что между пластинами конденгора и образцом (не имеющим металлического покрытия) с каждой стоны имелся зазор, равный примерно 1 мм. Вся система помещалась стеклянный баллон, который после откачки воздуха до давления $^{-4}$ мм рт. ст. запаивался. Было установлено, что при приложении пеменного поля к пластинам конденсатора маятник и в этом случае соверает вынужденные колебания на частоте поля, равной собственной чаоте механических колебаний маятника, и что общие закономерности олебаний маятников в этом случае качественно соответствуют закономеростям, наблюдавшимся ранее.

Автор благодарен С. В. Рожкову и А. Ю. Курковскому за помощь экспериментальной работе.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Литература

Желудев И. С., Кристаллография, 4, № 4, 571 (1959).
Желудев И. С., Ситько Р. Я., Кристаллография, 1, № 6, 689 (1956).
Романюк Н. А., Желудев И. С., Кристаллография, 5, № 2 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

В. А. КОПЦИК, Б. А. СТРУКОВ, А. А. СКЛЯНКИН и М. Е. ЛЕВИНА

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФАТА И ФТОРБЕРИЛЛАТА АММОНИЯ

Известно, что кристаллы $(NH_4)_2SO_4$ и $(NH_4)_2BeF_4$ имеют фазовые п реходы, соответственно, при —50 и —97° [1—3].

Ниже температуры перехода оба кристалла становятся сегнетоэлектр ческими, причем особой полярной осью у сульфата аммония становит ось c, а у фторбериллата — ось b. Характер аномалий, имеющих мес при фазовых превращениях, в этих кристаллах не одинаков, что указ вает на существенно различный механизм фазовых превращений в ни Симметрия кристаллов при переходе изменяется: сульфат аммон переходит из класса $Pnam$ (D_{2h}^{16}) в класс $Pna2_1$ (C_{2v}^{9}), фторбериллат из $Abam$ (D_{2h}^{18}) в $Ab2_1a$ (C_{2v}^{17}) (обозначение осей: $c < a < b$) [4].

Приготовление образцов и методика измерений. Кру ные монокристаллы сульфата аммония были получены методом пониж ния температуры из водного раствора химически чистого реактива. Цик роста занимал 4 недели. Были получены кристаллы размерами 80 × 40 × 15 мм.

Фторбериллат аммония синтезировался по методу Лебо [5], монокр сталлы выращивались из водного раствора по методу испарения при п стоянной температуре и имели размеры порядка 20 × 7 × 2 мм. Прои водился химический анализ исходного реактива и кристаллов.

Диэлектрическим исследованиям подвергались c-срезы кристалло $(NH_4)_2SO_4$ и b-срезы кристаллов $(NH_4)_2BeF_4$; калориметрическим исслед ваниям — мелкокристаллический порошок, являвшийся исходным пр дуктом для получения кристаллов.

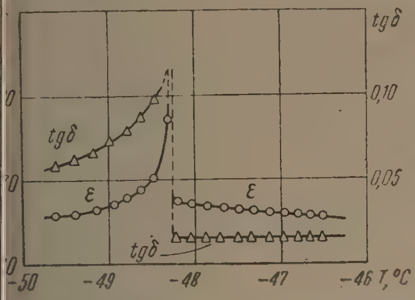
Особое внимание при диэлектрических измерениях уделялось стаби лизации температуры вблизи точек фазовых превращений. Использова ная термостатирующая система позволяла получать стабилизированны температурные точки через 0,1° с точностью стабилизации не ниж ±0,005° [6]. Кристалл находился в атмосфере сухого воздуха, температу ра термостатированного объема контролировалась с помощью тройно медь-константановой термопары. Диэлектрическая проницаемость ε и тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ измерялись на частоте 50 kHz в поле порядк 3 V см$^{-1}$ на прецизионном логарифмическом мосте.

Калориметрические измерения проводились на вакуумном адиабати ческом калориметре [7]. Точность определения отдельных равновесны значений теплоемкости составляла 0,5÷1%. Надежность методики пр верялась измерением температурной зависимости теплоемкости стандарт ного калориметрического вещества—бензойной кислоты C_6H_5COOH.

Диэлектрические измерения. Измерения ε и $\operatorname{tg} \delta$ производи лись после того, как полностью заканчивались все процессы установле ния. Время выдержки кристалла при постоянной температуре был 25÷40 мин.

На рис. 1 представлены температурные зависимости ε и $\operatorname{tg} \delta$ для c-среза кристалла сульфата аммония. Приведена кривая охлаждения (при охла ждении на 1—2° ниже температуры перехода кристалл растрескивается

лоскостям спайности), ε и tg δ медленно изменяются по линейному
ну от комнатной температуры до точки фазового перехода. При
,2° наблюдается резкий подъем
tg δ, причем в температурном
рвале, равном 0,2°, ε возрастает
начения 17,2 до 50 и затем падает



ис. 1. Температурные зависимости
и tg δ для c-среза кристалла
$(NH_4)_2SO_4$

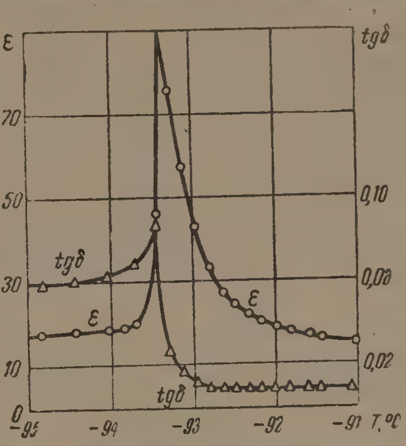


Рис. 2. Температурные зависимости ε и tg δ для b-среза кристалла $(NH_4)_2BeF_4$

величины порядка 20. При обратном ходе (нагревание) на уже растре-
вшемся образце пик ε получается при температуре 48,7°, т. е. прибли-
ельно на 0,5° выше, чем при охлаждении.

На рис. 2 представлены температурные зависимости тех же параметров
b-среза кристалла фторбериллата аммония. В отличие от $(NH_4)_2SO_4$

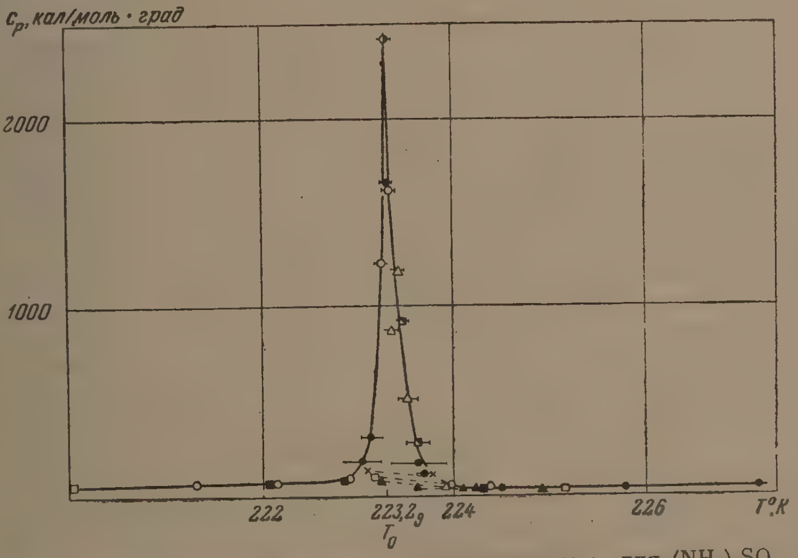


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости c_p для $(NH_4)_2SO_4$

т ε при приближении к точке перехода со стороны более высоких
ператур происходит в соответствии с законом Кюри, так что соблю-
ется линейная зависимость 1/ε от температуры. tg δ резко возрастает
температуре перехода и достигает максимального значения в точке,
тветствующей наиболее быстрому спаданию ε.

В то время как характер зависимости tg δ (T) для сульфата и фтор-
иллата аммония один и тот же, зависимости ε(T) существенно раз-
ны.

Были проведены также подробные исследования зависимости поляри-
ции от температуры при различных напряженностях полей в области

фазовых превращений для этих же кристаллов. Результаты будут бликованы в отдельном сообщении.

Калориметрические измерения. На рис. 3 представлена к вая температурной зависимости теплоемкости c_p для $(NH_4)_2SO_4$. Точ обозначенные одним и тем же значком, относятся к одной серии после вательных нагревов. Измерения в области фазового перехода делались че 0,08÷0,20°. Теплоемкость в точке фазового перехода возрастает до 2 кал/моль · град. против 50 кал/моль·град в области ее нормальн температурного хода. При дальнейшем возрастании температуры c_p р ко падает до 40 кал/моль·град.

При экспериментах было обнаружено, что охлаждение образ находящегося при $T > T_К$, не всегда сопровождается его переходом в сег тоэлектрическую фазу. После не слишком сильного охлаждения теп емкость не возрастает резко в соответствии с ходом зависимости c_p, а из няется незначительно, имея величину, близкую к теплоемкости высо температурной фазы (штриховые линии на рис. 3). Величина полученн переохлаждения порядка 0,4÷0,5°, что хорошо согласуется с данны диэлектрических измерений. Среднее значение интегральной тепл перехода оказалось равным 490 кал/моль.

Теплоемкость фторбериллата аммония в зависимости от температу представлена на рис. 4. На кривой имеется характерный λ-пик, эффе переохлаждения не отмечало Использованная при изме ниях теплоемкости методи позволяла получать равнов ные значения c_p при кажд температуре (время выдерж после подачи порции тепла 50 ÷60 мин). Неудивительно п этому, что полученные данн отличаются от результатов р боты [4].

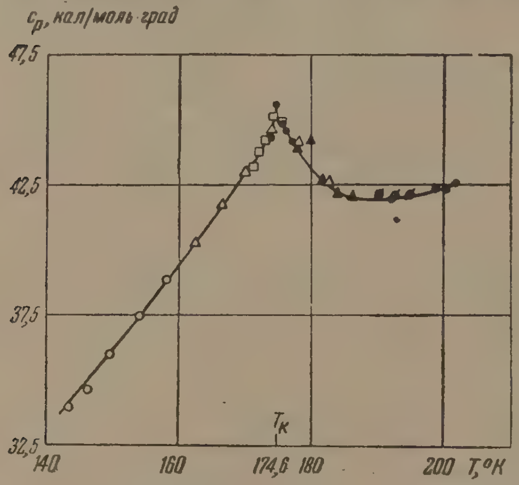


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости c_p для $(NH_4)_2SO_4$.

Из рис. 1—4 видно, что те пературы переходов, получе ные при калориметрически измерениях (—49,9 и —98,6 и диэлектрических измерения (—47,6° и —93,4°), не совпа дают. Данные калориметриче ких измерений более надежн так как температура измерялас при помощи образцового платинового термометра сопротивления. Ра хождение связано, по-видимому, с недостаточно точной градуировк термопар, применявшихся при диэлектрических измерениях.

В заключение выражаем благодарность А. Н. Израиленко и А. Ф. С ловьеву, принимавшим участие в работе.

Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова
ВНИИФТРИ

Литература

1. Guillien R., Ann. de Phys., 17, 334 (1942).
2. Pepinsky R., Jona F., Phys. Rev., 105, 344 (1957).
3. Копцик В. А., Минаева К. А., Струков Б. А. Изв. АН СССР. Се физ., 22, 1537 (1958).
4. Hoshino S., Vedam K., Jona F., Pepinsky R., Phys. Rev., 1 405 (1958).
5. Lebeau, Ann. Chim., 16, 440 (1899).
6. Копцик В. А., Струков Б. А., Ермакова Л. А., Приб. и техн. эксп рим, № 1 (1961).
7. Стрелков П. Г., Ицкевич Е. С., Кострюков В. Н., Миро кая Г. Г., Самойлов Б. Н. Ж. физ. химии, 28, 459 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. А. КОПЦИК, Б. А. СТРУКОВ и И. К. НЕВЕДОМСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Введение

Возможность оптического наблюдения полиморфных фазовых пере- дов в кристаллах основывается на различиях в форме и ориентировке тической индикатрисы в двух кристаллических модификациях. Как вестно, различаются оптически изотропные, одноосные и двуосные кри- аллы. Оптические индикатрисы этих кристаллов — сфера, эллипсоид ащения и трехосный эллипсоид, соответственно.

Полиморфные превращения оптически «неразличимы», если не изме- яется оптическая симметрия кристаллов (симметрия оптической инди- атрисы). Однако непрерывные наблюдения за ходом температурной за- исимости двупреломления дают возможность различать полиморфные ереходы по скачкообразному изменению величин показателей преломле- ия в точке фазового перехода. При этом, очевидно, происходит изме- ение размеров оптической индикатрисы без изменения ее ориентировки тносительно элементов симметрии кристалла.

Нами исследовались температурные зависимости величин двупрелом- ения для сегнетоэлектрических срезов кристаллов сульфата аммония $NH_4)_2SO_4$ и фторбериллата аммония $(NH_4)_2BeF_4$.

В оптическом отношении кристаллы $(NH_4)_2SO_4$ и $(NH_4)_2BeF_4$ являются вуосными. Существование фазовых переходов при —50° у $(NH_4)_2SO_4$ при —100° у $(NH_4)_2BeF_4$ и связанных с ними аномалий теплоемкости диэлектрической проницаемости фиксировалось различными автора- и [1—4]. Исследование структуры [5] показало, что в этих кристаллах меет место изменение симметрии в результате фазового превращения ипа $m \cdot 2 : m \rightarrow 2 \cdot m$ (в обозначениях А. В. Шубникова), причем сегнето- лектрической у сульфата аммония становится ось c, а у фторбериллата — сь b. Как легко видеть, оптическая симметрия кристаллов при переходе е изменяется, что исключает возможность оптической визуализации до- енной структуры.

Методика измерений

Установка для кристаллооптических измерений, помимо поляризацион- ого микроскопа, имеет следующие основные части (рис. 1): 1) термоста- ирующий столик к микроскопу с нагревателем, препаратоводителем линзой Лазо; 2) приспособление для подачи к столику хладоагента жидкого азота), состоящее из сосуда Дьюара, перекачивающего сифона нагревателем, электронного регулятора ЭРМ-47 и электромагнита, ережимающего резиновый шланг для выхода сухого азота; 3) приспо- обление для нагревания столика, состоящее из нагревателя, автотрансформатора ЛАТР-1 и понижающего трансформатора.

Установка собиралась по чертежам, любезно предоставленным нам вторами конструкции универсального столика к микроскопу [6], и практически позволяет получать любую необходимую скорость нагревания и охлаждения образца, а также стабилизированную температуру. Конструкция препаратоводителя обеспечивает возможность поступательных и вращательных перемещений образца на столике микроскопа. Измерен величины двупреломления производились при помощи поворотнс компенсатора Берека, величина двупреломления рассчитывалась формуле $\Delta n = C/d$, где d — толщина пластинки; G — разность хо лучей; Δn — разность главных показателей преломления в плоскост перпендикулярной направлению наблюдения. Толщина пластинок выбиралась такой, чтобы были видны яркие цвета интерференции второго или третьего порядка.

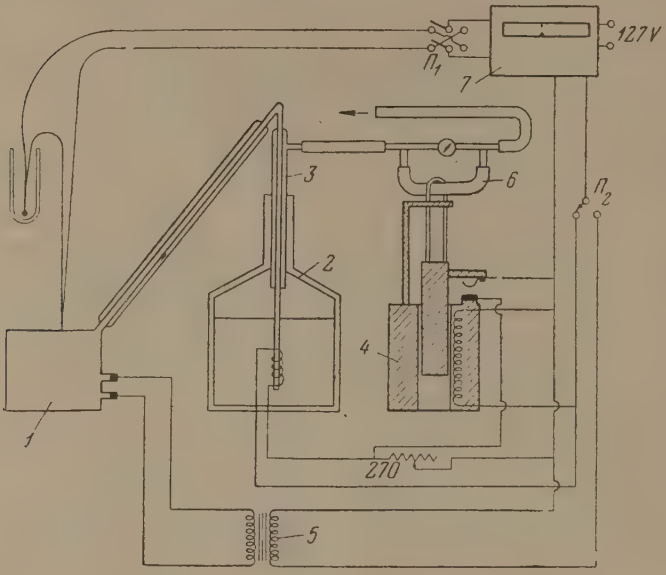


Рис. 1. Схема установ для исследования опт ческих свойств криста лов в широком интерва температур: *1* — терм статированный столик микроскопу; *2* — дьюа с жидким азотом; *3* - сифон для перекачк жидкого азота; *4* —эле тромагнит, регулиру щий выход сухого азо из дьюара; *5* — тран форматор к нагревател столика; *6* — трубка дл обдувания оптики ми роскопа сухим азотом *7* — электронный регу лятор ЭРМ-47; *П*₁ и *П*₂- переключатели «нагрева ние» —«охлаждение»

Результаты измерений

Температурный ход двупреломления для *c*-среза кристалла $(NH_4)_2SO_4$ представлен на рис. 2.

До температуры фазового превращения двупреломление слегка уменьшается, затем в точке фазового перехода резко возрастает и продолжает расти, но уже медленнее, при дальнейшем понижении температуры образца. Изменение разности хода за счет теплового расширения образца вносит незначительную поправку в наблюдаемую величину разности хода (параметр *c* изменяется в точке перехода от 5,97 до 5,93 Å).

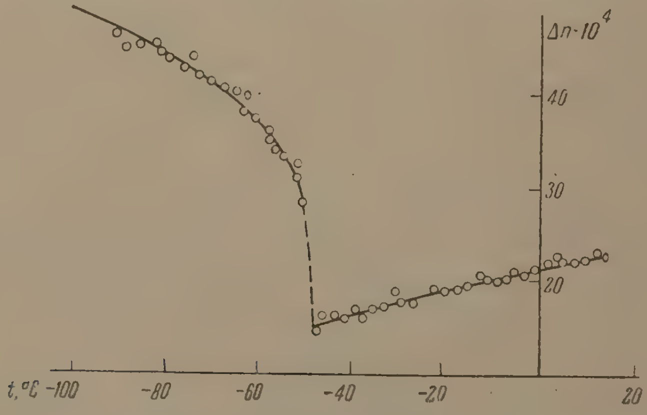


Рис. 2. Температурная зависимость двупреломления для *c*-среза кристалла $(NH_4)_2SO_4$

Резкое изменение величины Δn в точке перехода дает возможность ически наблюдать ход фазового превращения в кристаллах сульфата ония. Обычно изменение окраски начиналось с углов препарата, гные поля медленно сходились к центру и весь образец принимал рав- ерную окраску. Мы предполагаем, что процесс «перекрашивания»

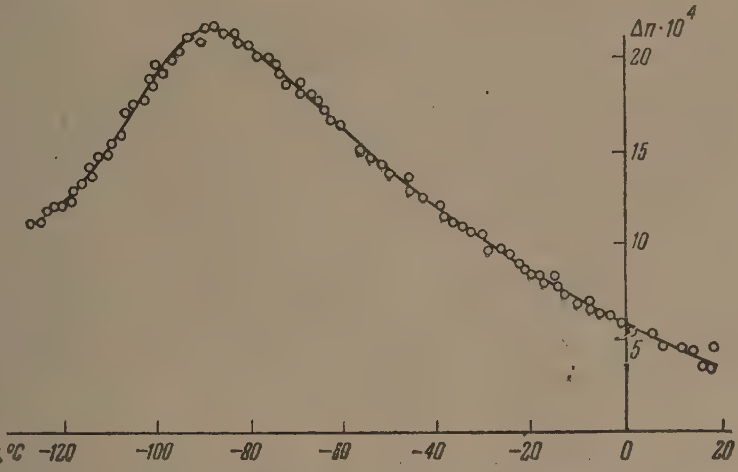


Рис. 3. Температурная зависимость двупреломления для b-среза кристалла $(NH_4)_2BeF_4$

разца отражает процесс распространения фронта перехода параэлек- ческой фазы в сегнетоэлектрическую фазу. Ниже точки перехода исталл растрескивается по плоскостям спайности. Нам удалось про- дить динамику процесса возникновения трещин. Граница двух фаз яется местом возникновения значительных внутренних напряжений кристаллах. Трещины по плоскостям спайности являются следствием х локальных внутренних напряжений.

На рис. 3 представлена температурная зависимость двупреломления для b-среза кристалла $(NH_4)_2BeF_4$ в интервале температур от +20 −130°. В области −90° имеет место ясно выраженный максимум дву- еломления, который также нельзя приписать изменению геометриче- их размеров образца за счет теплового расширения (параметр b изме- ется в точке перехода от 10,43 до 10,47 Å [7]).

Как и следовало ожидать, доменная структура не визуализируется же при наложении сильных поперечных электрических полей.

Оптические наблюдения подтверждают данные диэлектрических и лориметрических измерений о том, что в сульфате аммония имеет сто переход первого рода, а во фторбериллате — переход второго рода и же первого рода, но близкий к переходу второго рода.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова
ВНИИФТРИ

Литература

Guillien R., Ann. de Phys., 17, 334 (1942).
Pepinsky R., Jona F., Phys. Rev., 105, 344 (1957).
Копцик В. А., Минаева К. А., Струков Б. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 22, 1537 (1958).
Копцик В. А., Струков Б. А., Склянкин А. А., Левина М. Е., См. настоящий номер журнала, стр. 1228.
Okaya Y., Vedam K., Pepinsky R., Acta Cryst., 11, 307 (1958).
Цуринов Г. Г., Вольнова В. А., Заводск. лабор., 10, 1532 (1952).
Hoshino S., Vedam K., Jona F., Pepinsky R., Phys. Rev., 112, 405 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

С. В. БОГДАНОВ, Г. М. КОВАЛЕНКО и А. М. ЧЕРЕПАНОВ

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $BaTiO_3 - PbTiO_3$, $BaTiO_3 - BaSnO_3$ и $BaTiO_3 - PbTiO_3 - BaSnO_3$

Поликристаллические двухкомпонентные твердые растворы $BaTiO_3$ $PbTiO_3$, $BaTiO_3 - BaSnO_3$ и тройной системы $BaTiO_3 - PbTiO_3$ $BaSnO_3$ изучены достаточно подробно [1—13]. Целью настоящей рабо было изучение некоторых физических свойств монокристаллов тех составов.

Технология получения монокристаллов

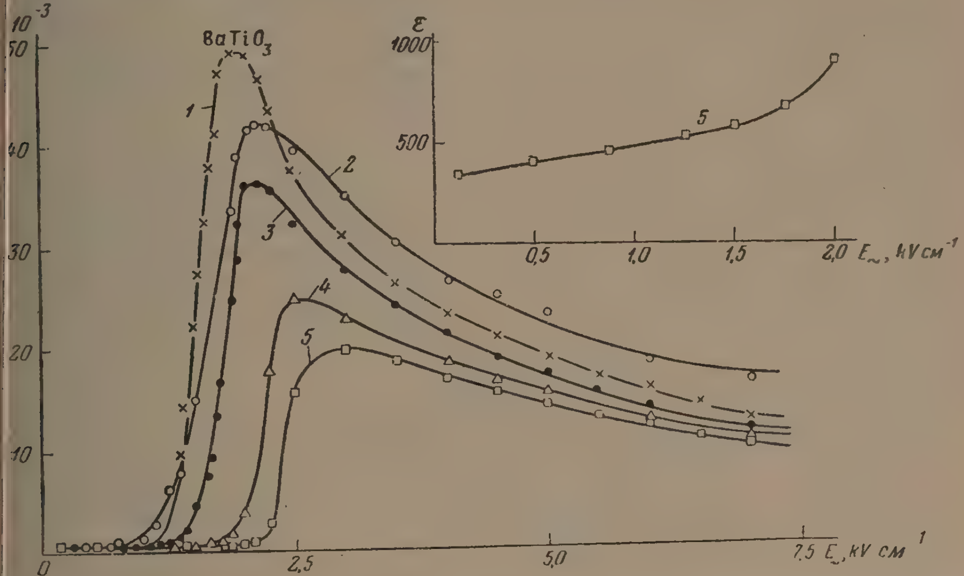
Монокристаллы твердых растворов указанных систем с содержани $PbTiO_3$ до 15 и $BaSnO_3$ до 10 мол.% были получены из раствора в ра плавленном KF путем медленного охлаждения раствора от температу 1000÷1200 до ~400°. По этому же методу были получены также мон кристаллы из исходного состава 85% $BaTiO_3$ — 10% $PbTiO_3$ — 5% $BaSnO$ Выращивание монокристаллов производили из уже синтезированны поликристаллических $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и $BaSnO_3$ и из их отдельных компонентов (в обоих случаях как с добавками, так и без добавок Fe_2O_3 Полученные при этом монокристаллы имели в основном вид треугольны пластинок с гипотенузой до ~5 мм. Состав полученных монокристалло системы $BaTiO_3 - PbTiO_3$ в основном соответствовал вводимому дл синтеза монокристаллов составу или незначительно от него отклонялся В системе же $BaTiO_3 - BaSnO_3$, вследствие трудности вступлени $BaSnO_3$ в состав твердого раствора монокристаллов, это условие выполнялось очень редко. Данные соображения о составе монокристаллов о степени вхождения в них второго компонента основаны на определени их температур Кюри, известной для того или иного состава по поликристаллическим образцам. При этом имелось в виду, что каждый мол.% $PbTiO_3$ повышает температуру Кюри на ~3,8°, а каждый мол.% $BaSnO$ понижает ее на ~5,4°. Температура Кюри монокристаллов, полученны из составов 85% $BaTiO_3$ — 15% $PbTiO_3$ — 5% $BaSnO_3$ оказалась равно 133,5 ÷ 135°, что соответствует температуре Кюри поликристаллическог образца того же состава.

Физические свойства монокристаллов

Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженностей поля, температуры и состава

Электроды на испытуемые образцы наносились путем вжигания серебра. До нанесения электродов кристаллы, подлежащие измерению тщательно отбирались. К измерениям были допущены только плоскопараллельные пластинки, не имеющие трещин и посторонних включений

На рис. 1 приведены зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов $BaTiO_3$ от величины переменного напряжения пр овременном воздействии постоянного поля. В отсутствие постоянного ля измерения были проведены дважды. Как видно, при повторных мерениях пик ε возрастает и смещается в сторону меньших напряженстей поля. Это явление, очевидно, следует отнести за счет тренировки — орядочения доменной структуры, которое происходит в результате здействия переменного поля во время первых измерений.



ис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости монокристаллов $BaTiO_3$ от на- ряженности переменного поля: *1* и *2* — второй и первый циклы при $E = 0$; *3* — $E = 250$ V см$^{-1}$; *4* — $E = 600$ V см$^{-1}$; *5* — $E = 750$ V см$^{-1}$

На этом же рисунке дана зависимость ε от величины переменного поля ри наложенных постоянных полях величиной в 250, 600 и 750 V см$^{-1}$. увеличением постоянного поля максимум ε, как и следовало ожидать, меньшается и сдвигается в сторону бóльших значений переменного поля. аслуживает внимания тот факт, что в относительно большом интервале начений переменного поля наблюдается линейная зависимость емкости т напряженности переменного поля, причем с увеличением постоянного оля участок отхода от линейного изменения емкости сдвигается в сторону бóльших напряженностей переменного поля. Участок линейной зависимости емкости от напряжения при постоянном поле 750 V см$^{-1}$ представлен на рис. 1 отдельно в увеличенном масштабе.

На рис. 2 приведена зависимость ε от напряженности переменного поля ля монокристаллов различного состава. Измерения выполнены при омнатной температуре (~20°). Как видно из рисунка, с увеличением одержания $BaSnO_3$ диэлектрическая проницаемость по сравнению с ε ля $BaTiO_3$ возрастает, а ее максимум наблюдается при меньших напряженностях поля. Увеличение же содержания $PbTiO_3$ снижает диэлектрическую проницаемость, а максимум кривой сдвигается в сторону бóльших напряженностей поля и постепенно размывается.

Для всех кристаллов была изучена зависимость ε от температуры при разных значениях переменного поля: при малых полях, полях, соответствующих резкому возрастанию ε, и при полях, соответствующих $\varepsilon_{\text{макс}}$ (см. зависимость $\varepsilon = f(E_\sim)$ на рис. 2).

Так как характер этих зависимостей одинаков для всех изученных монокристаллов, то на рис. 3 она приводится только для одного состава (95 % $BaTiO_3$ — 5% $PbTiO_3$).

Как видно из рис. 3, температурная зависимость ε при больших
лях резко отличается от ε = $f(T)$ при малых полях. Если при малых
лях имеет место ярко выраженный пик диэлектрической проницаемо
в точке Кюри, то при больших полях ε значительно больше и мало за
сит от температуры в сравните
но широком интервале. Ли
вблизи точки Кюри наблюдает
резкое падение ε. Весь ход кр
вой ε = $f(T)$ аналогичен ходу
кой же зависимости для сегнетов
соли в сильных полях.

Интересно отметить, что п
больших напряжениях темпер
турный гистерезис ε выражен вес
ма четко, причем ε при снижен
температуры меньше, чем при ув
личении,— в отличие от темпер
турного гистерезиса в малых п
лях.

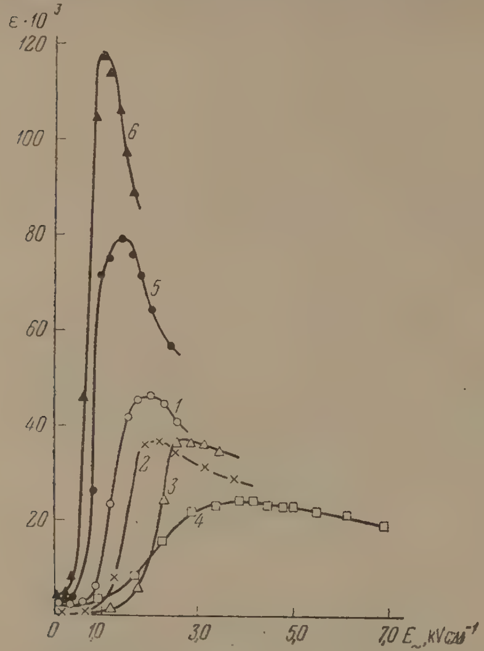


Рис. 2. Зависимость диэлектрическ
проницаемости от состава монокриста
лов: 1— $BaTiO_3$; 2 — 5% $PbTiO_3$; 3—10
$PbTiO_3$; 4— 15% $PbTiO_3$; 5 — 5% $BaSnO$
6 — 10% $BaSnO_3$

Отметим также, что температурная зависимость ε при полях, соотве
ствующих ее резкому росту (рис. 3, $E_{\sim} \approx 1550$ V см⁻¹), сильнее, а макс
мальное значение диэлектрической проницаемости при температурно
ходе больше, чем при полях, соответствующих $\varepsilon_{\text{макс}}$ (рис. 3, $E_{\sim} \approx 2000$ Vсм⁻¹).

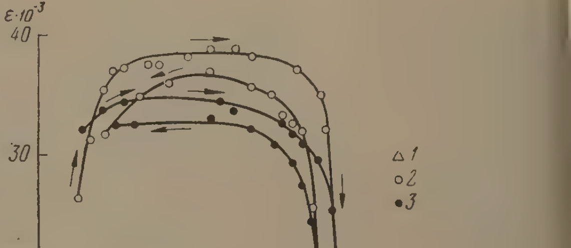


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при различных величинах напряженности переменного поля для системы 95% $BaTiO_3$ — 5% $PbTiO_3$: 1 — $E = 50$ V см⁻¹; 2 — $E = 1550$ V см⁻¹; 3—$E = 1900$ Vсм⁻¹

Диэлектрический гистерезис

Для образцов всех составов были сняты петли диэлектрического гистерезиса. При помощи специальной приставки к осциллографу петли снимались прямо на фотобумагу в натуральную величину. Путем эле
ментарных расчетов были вычислены величины спонтанной и остаточно
поляризаций, напряженность коэрцитивного поля и коэффициенты пря
моугольности петель диэлектрического гистерезиса. Все снимки сделань
на установке, выполненной по известной схеме Сойера и Тоуэра с неко
торыми изменениями, во избежание возможных ошибок из-за сдвига фаз

Результаты измерений приводятся в таблице. Цифры, указанные аблице в скобках, относятся к поликристаллическим образцам этих составов. Сравнение данных таблицы показывает, что закономерности енения P_c, P_0, $E_к$ и коэффициента прямоугольности от мол. % прией $PbTiO_3$ и $BaSnO_3$ те же, что для аналогичных поликристаллических азцов.

В случае тройной системы $BaTiO_3 — PbTiO_3 — BaSnO_3$ кристаллы ли несовершенны и их характеристики были близки к характеристикам окристаллов $BaTiO_3$.

Зависимость P_c, P_0, $E_к$ и коэффициента прямоугольности от состава монокристаллов

Состав монокристаллов, %			Характеристики петель диэлектрического гистерезиса			
основа	примеси					
$BaTiO_3$	$PbTiO_3$	$BaSnO_3$	$P_c 10^6$, к см$^{-2}$	$P_0 10^6$, к см$^{-2}$	$E_к$, kV см$^{-1}$	$\frac{P_0}{P_{макс}}$
100	—	—	18,3 (5,0)	16,2 (4,2)	0,8 (2,3)	0,83 (0,50)
95	5	—	26,0 (10,0)	22,3 (9,0)	1,5 (2,8)	0,80 (0,76)
90	10	—	13,7 (5,4)	11,5 (5,0)	3,2 (7,4)	0,65 (0,77)
85	15	—	12,7 (9,2)	9,2 (9,0)	4,6 (8,4)	0,66 0,80
95	—	5	12,4 (6,6)	9,5 (6,0)	1,5 (2,0)	0,60 (0,83)
90	—	10	8,0 (5,7)	6,3 (3,3)	1,2 (0,9)	0,55 (0,35)
85	10	5	14,4 (7,0)	13,0 (6,2)	3,0 (3,0)	0,70 (0,60)

Введение примеси Fe_2O_3 в шихту для изготовления кристаллов во ех случаях улучшало характеристики монокристаллов. Так, например, я 90 % $BaTiO_3$ — 10 % $PbTiO_3$ без примеси Fe значение P_c было равно ,7·10^{-6} мкк см$^{-2}$, а при добавке в шихту 0,2 % Fe_2O_3 — P_c = 14,6·10^{-6} мкк см$^{-2}$; прирост составляет ~6 %.

Таким образом, установлено, что характер зависимости изученных личин от состава монокристаллов тот же, что у поликристаллов аналочных составов; однако такие характеристики, как диэлектрическая оницаемость, спонтанная поляризация и остаточная поляризация, монокристаллов значительно выше, а коэрцитивная сила меньше, чем поликристаллических образцов.

Литература

Jonker F. H., van Santen J. H., Chem. Weekblad 43, 672 (1947).
Смоленский Г. А., Ж. техн. физ., 20, 137 (1950).
Shirane G., Suzuki K., Journ. Ohys. Soc. Japan, 6, 274 (1951).
Suzuki K., Journ. Phys. Soc. Japan, 6, 340 (1951).
Рой Н. А., Акуст. ж., 2, 62 (1956).
Мыльникова И. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 423 (1957).
Смоленский Г. А., Карамышев М. А., Розгочев К. И., Докл. АН СССР, 79, 53 (1951).
Dungan R. H., Kane D. F., Journ. Amer. Cer. Soc., 35, 318 (1952).
Смоленский Г. А., Исупов В. А., Докл. АН СССР, 96, 53 (1954).
Смоленский Г. А., Исупов В. А., Ж. техн. физ., 24, 1375 (1954).
Смоленский Г. А., Ж. неорг. химии, 1, 1402 (1956).
Боков В. А., Ж. техн. физ., 27, 1784 (1957).
Богданов С. В., Коваленко Г. М., Разбаш Р. Я., Черепанов А. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, № 12, 1500 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

А. Л. ХОДАКОВ и М. Л. ШОЛОХОВИЧ

МОНОКРИСТАЛЛЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$

Получение монокристаллов твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$: различных расплавленных сред сопряжено с большими трудностями. В время как непрерывные ряды монокристаллов $(Ba,Sr)TiO_3$ [1], $(Ba,Pb)Ti$([2, 3], $(Sr,Pb)TiO_3$ удается получать сравнительно легко [4], образовани кристаллов $Ba(Ti, Sn)O_3$ проходит значительно труднее. Успех образ вания этих кристаллов в значительной степени определяется состояни употребляемых исходных компонентов, длительностью высокотемпер турных выдержек соответствующих расплавов и созданием наиболее ра новесных условий кристаллизации.

Нами были проведены опыты, где в качестве исходных компонент брались смеси из поликристаллического $BaTiO_3$ и SnO_2, прошедши обжиг при 1200°. Двуокись олова добавлялась в количествах 5, 10 и 15% по отношению к $BaTiO_3$. При содержании в исходных веществах Sn более 10% последний не удавалось полностью растворить даже при н гревании расплавов до 1450°. Растворенный же частично SnO_2 при о лаждении расплава вновь выпадал в осадок. По-видимому, содержани SnO_2 порядка 10% является предельным количеством, способным зам стить собою двуокись титана в титанате бария с последующим образо ванием твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$. Из этой серии опытов уд лось получить кристаллы изоморфных смесей, содержащих $BaSnO_3$ в количестве до 7%.

При использовании же в качестве исходных веществ прокаленных д 1200° смесей из $BaCO_3$, TiO_2 и SnO_2, взятых в стехиометрических соотн шениях, необходимых для образования твердых растворов титаната станната бария, или смесей из поликристаллического титаната бария с добавками не подвергнутых обжигу углекислого бария и двуокиси олов удалось получить кристаллы с содержанием $BaSnO_3$ до 13%. При это замечено, что использование в качестве компонентов исходных смесе $BaCO_3$ и SnO_2, не подвергнутых предварительному обжигу, облегчает процесс растворения исходной смеси в расплаве фтористого калия и процес образования кристаллов с большим содержанием $BaSnO_3$.

С целью получения кристаллов пластинчатой формы в ряде опыто в закладываемую смесь добавлялись небольшие количества (до 0,2 вес. % Fe_2O_3, подобно тому, как это делал Ремейка при получении пластинчаты кристаллов $BaTiO_3$ [5]. Введение бóльших добавок Fe_2O_3 не допускалось во избежание его влияния на сегнетоэлектрические свойства полученны кристаллов [6, 7]. В последующих опытах выяснилось, что добавк Fe_2O_3 в указанных количествах не оказывали в условиях наших опыто никакого влияния на формы образующихся кристаллов. Тонкие пластинчатые кристаллы с длиной ребра до 11—12 мм образовывались всяки раз независимо от наличия в расплаве Fe_2O_3 при условии охлаждения расплава со скоростью 11—15 град час$^{-1}$. Однако при более медленном охлаждении расплавов, даже при наличии в них добавок Fe_2O_3, кристалл росли в виде кубов. Аналогичное влияние скорости охлаждения расплав на формы образующихся кристаллов наблюдалось Тимофеевой для $BaTiO$

---

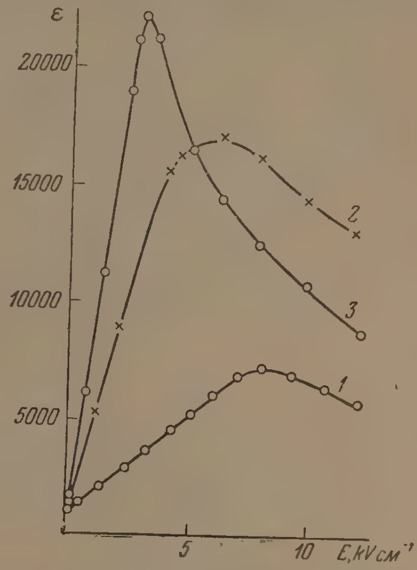
* Проценты всюду молярные.

его кристаллизации из расплава в $BaCl_2$ [8] и нами для кристаллов iO_3.

Были проведены опыты по выращиванию кристаллов с использовам в качестве исходного компонента керамики, по составу аналогич керамике, предложенной Вербицкой [9] и известной в литературе ВК-2. Состав керамики:

$$[94\%\,BaTiO_3 + 6\%\,SnO_2] + [0{,}5\%\,Cr_2O_3 + 0{,}5\%\,B_2O_3].$$

промывных водах при отделении кристаллов от флюса обнаружено ительное наличие ионов Cr^{3+}, что свидетельствует, возможно, даже отсутствии хрома в кристаллах. В неорых опытах этой серии удалось поить кристаллы, отвечающие, по дан диэлектрических измерений, твер раствором с содержанием $BaSnO_3$ ядка 7%. Естественно, что, несмотна близкий состав полученных крилов к исходной керамике, свойства не могут быть полностью сопостав, поскольку на последние, по-видиу, оказывают влияние наличие в амике небольшого количества двуси титана, вытесненной из $BaTiO_3$ окисью олова в процессе образования твердого раствора $BaTiO_3$—nO_3, а также добавки Cr_2O_3 и B_2O_3.



. 1. Зависимость ε кристаллов $BaTiO_3$—nO_3 от напряженности переменного поля z): *1* — $BaTiO_3$; *2* — 3% $BaSnO_3$; *3* — 8% $BaSnO_3$

Хотя выращивание кристаллов происходило довольно медленно, а рость охлаждения была от 10 до 15 град час$^{-1}$, возникающие в процесохлаждения механические напряжения существенно влияли на их лектрические свойства. В результате у ряда кристаллов максимум диктрической проницаемости не совпадал с температурой фазового переа, характерной для данного состава. Для ликвидации этих аномалий сталлы подвергались прогреву при температуре 1200° в течение двух ов с последующим постепенным охлаждением со скоростью 15 град час$^{-1}$. кристаллов, содержащих более 8 % $BaSnO_3$, необходимости в та прогреве не было.

В каждой партии кристаллов имеется заметный разброс диэлектриких параметров, однако кривые, проведенные на рис. 1—3, являются таточно характерными. Разброс диэлектрических свойств обусловлен, оятнее всего, различием в числе 180°- и 90°-доменов, что особенно актерно для кристаллов, выращенных в не вполне равновесных овиях. Термическая обработка частично «стабилизирует» диэлектриче параметры. Как видно из рис. 1, зависимость диэлектрической проаемости кристаллов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ от напряженности перемен поля значительное более ярко выражена, чем это имеется у кристал $BaTiO_3$. Также более сильно, чем у кристаллов $BaTiO_3$, выражена исимость реверсивной проницаемости от величины постоянного смеющего поля. Для практического использования сегнетоэлектриков сутвенно изменение их емкости при вариации переменного напряжения дновременного воздействия смещающего постоянного поля. Эти зависости приведены на рис. 2.

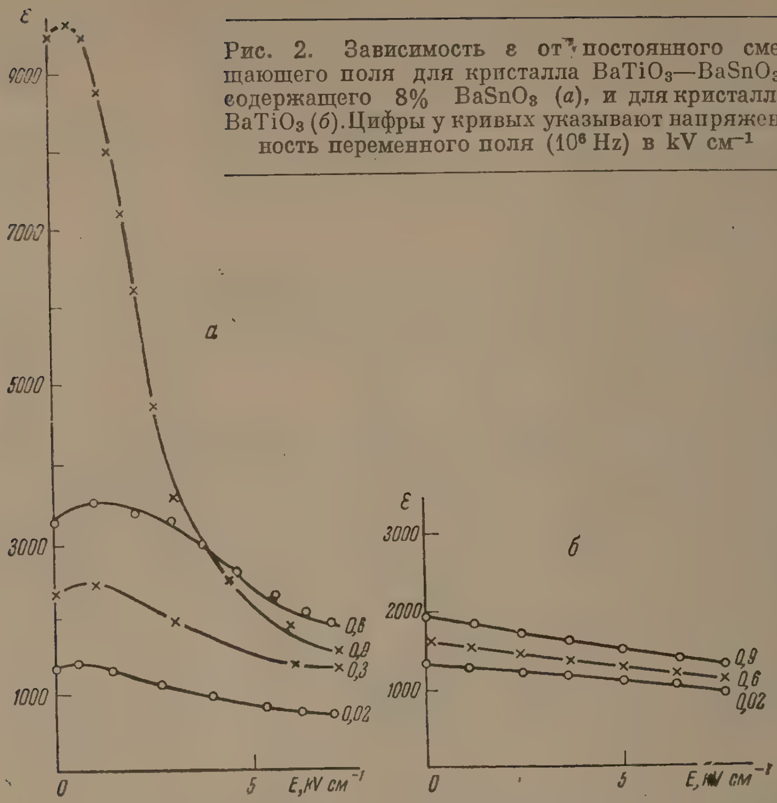
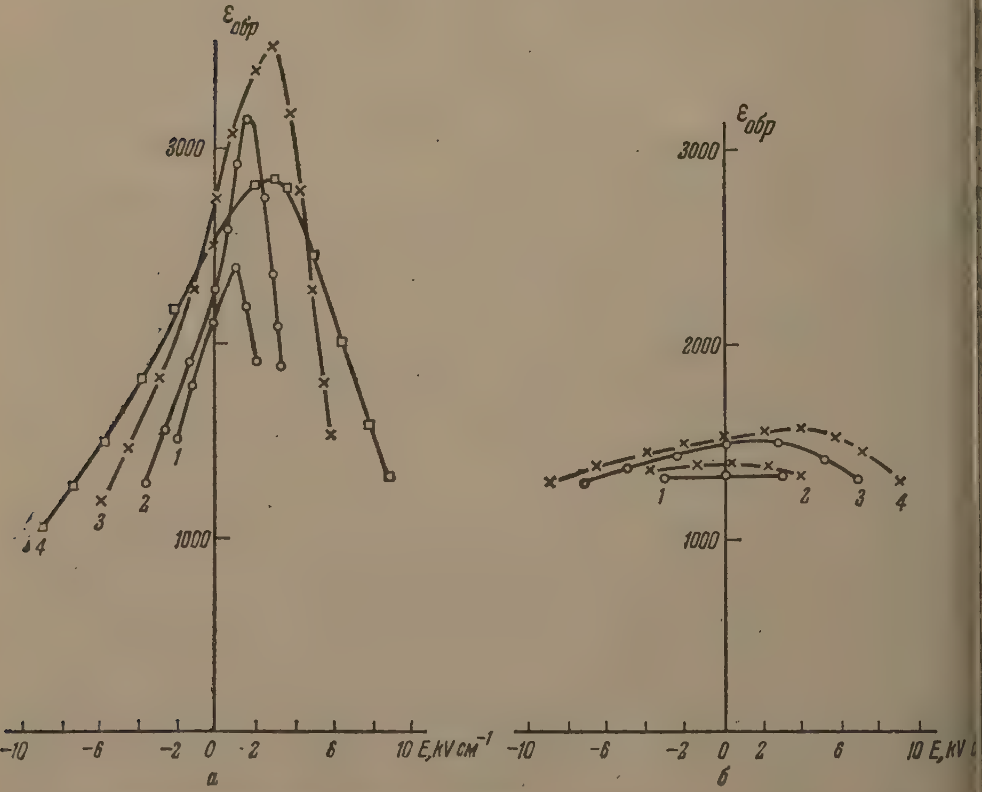


Рис. 2. Зависимость ε от постоянного смещающего поля для кристалла $BaTiO_3$—$BaSnO_3$, содержащего 8% $BaSnO_3$ (*а*), и для кристалла $BaTiO_3$ (*б*). Цифры у кривых указывают напряженность переменного поля (10^6 Hz) в kV см$^{-1}$



а *б*

Рис. 3. Значение обратимой проницаемости в различных точках петли гистерези для кристаллов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$, содержащих 8% $BaSnO_3$ (*а*), и для кристалл $BaTiO_3$ (*б*). Амплитудные значения напряженности поля: *1* — $E_0 = 3$ kV см$^{-1}$; *2* — E_0 = $= 4$ kV см$^{-1}$; *3* — $E_0 = 7$ kV см$^{-1}$; *4* — $E_0 = 9$ kV см$^{-1}$

тли гистерезиса кристаллов имеют обычную форму. В точке Кюри они одят в прямые. Мгновенные параметры в различных точках петли резиса определялись на двухчастотном мосте [10]. На образец пода- переменное напряжение с частотой 50 kHz и, кроме того, слабое очастотное переменное поле (10^5 kHz) с напряженностью 15 V $см^{-1}$. дуемый кристалл входил в одно из плеч мостика, питаемого слабым жением высокой частоты. Компенсируя ток высокой частоты в ди- льной цепи моста, можно было определить обратимую проницаемость различных точках петли гистерезиса, как на восходящей, так и на дящей ветвях. Индикатором компенсации служил осциллограф. енные при помощи указанной установки кривые приведены на рис. же при 100 V $см^{-1}$ значение обратимой проницаемости для кристал- содержанием 8% $BaSnO_3$ меняется в различных точках петли гисте- . Для больших напряженностей величина обратимой проницаемости симуме увеличивается более чем в три раза. Для титаната бария 3, *б*) мгновенные значения обратимой проницаемости меняются тельно меньше.

е кристаллы имели проводимость меньше чем 10^{-11} Ω^{-1} $см^{-1}$; только при ратурах более 150° она становится равной 10^{-8} Ω^{-1} $см^{-1}$. Ди- ические потери кристаллов при частоте 10^6 Hz не превышают 1÷

Выводы

Из расплавов KF — $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ представляется возможным ать монокристаллы твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ с большим канием $BaSnO_3$. Получение этих монокристаллов проходит легче спользовании в качестве исходных веществ $BaCO_3$ и SnO_2, не под- утых предварительному обжигу.

лучены монокристаллы твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ с со- нием в них $BaSnO_3$ до 13%.

Образование монокристаллов твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ инчатой формы определяется режимом охлаждения и концентра- расплавов и не зависит от наличия в расплаве примесей Fe_2O_3.

Полученные кристаллы, в особенности содержащие 8% $BaSnO_3$, ают ярко выраженными нелинейными свойствами, значительно ими, чем у кристаллов $BaTiO_3$. Значения обратимой проницаемости ристаллов твердых растворов, содержащих 8% $BaSnO_3$, отличаются от друга в разных точках петли гистерезиса более чем в три раза.

стовский-на-Дону
ос. университет

Литература

одаков А. Л., Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крама-
ов О. П., Докл. АН, **108**, 825 (1956).
олохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., Хода-
ов А. Л., Докл. АН, **111**, 1025 (1956).
олохович М. Л., Ж. неорг. химии, **3**, 1214 (1958).
овосильцев Н. Є., Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., Фе-
энко Е. Г., Крамаров О. П., Кристаллография, **4**, 101 (1959).
emeika J., J. Amer. Ceram. Soc., **76**, 940 (1954).
tsno N., Kyozo S., Maskazu O., J. Phys. Soc., Japan, **11**, 180 (1956).
есенко Е. Г., Прокопало О. И., Кристаллография, **1**, 703 (1956).
имофеева В. А., Сб. Рост кристаллов, **2**, 95 (1957).
ербицкая Т. Н., Александрова Д. М., Изв. АН СССР, **22**, 1534
958).
rougard M., Funk H., Joung D., J. Appl. Phys., **25**, 1166 (1954).
одаков А. Л., Изв. АН СССР, Сер. физ., **22**, № 12, 1527 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1

М. Л. ШОЛОХОВИЧ и Е. Г. ФЕСЕНКО

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ НЕКОТОРЫХ СОДЕРЖАЩИХ СВИНЕЦ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Среди сегнетоэлектрических веществ, представляющих собою с содержащие катион Pb^{2+}, многие являются веществами, плавящи инконгруэнтно. Поэтому получение их в виде монокристаллов приход проводить из их растворов в расплавах других веществ, химически с н не взаимодействующих.

В настоящей работе приводятся результаты исследования возм ности получения монокристаллов твердых растворов $PbTiO_3$ — PbZ кристаллов $PbNb_2O_6$ и твердых растворов $PbTiO_3 — PbNb_2O_6$ из их творов в расплавах системы $PbO — B_2O_3$. Ранее нами уже был пре жен метод получения монокристаллов $PbTiO_3$ из его растворов в рас вах $PbO — B_2O_3$, используемых в качестве растворителя [1—4].

На рис. 1 представлена поверхность кристаллизации сече $[50PbO + 50 B_2O_3] — PbTiO_3 — PbZrO_3$, исследованная до 1000° с це выяснения возможности получения из этих расплавов монокристал твердых растворов $PbTiO_3 — PbZrO_3$. Установлено, что в исследова части поверхность кристаллизации системы состоит из трех фаз: сте образной фазы, занимающей ничтожно малую часть поверхности крис лизации системы, фазы ограниченных растворов $Pb (Ti, Zr)O_3$ с ма мальным содержанием $PbZrO_3$ до 13,9% и фазы тройного соедине $PbO \cdot B_2O_3 \cdot ZrO_2$. Кристаллы твердых растворов $Pb (Ti, Zr)O_3$ могут б отделены от других фаз растворением последних в HNO_3.

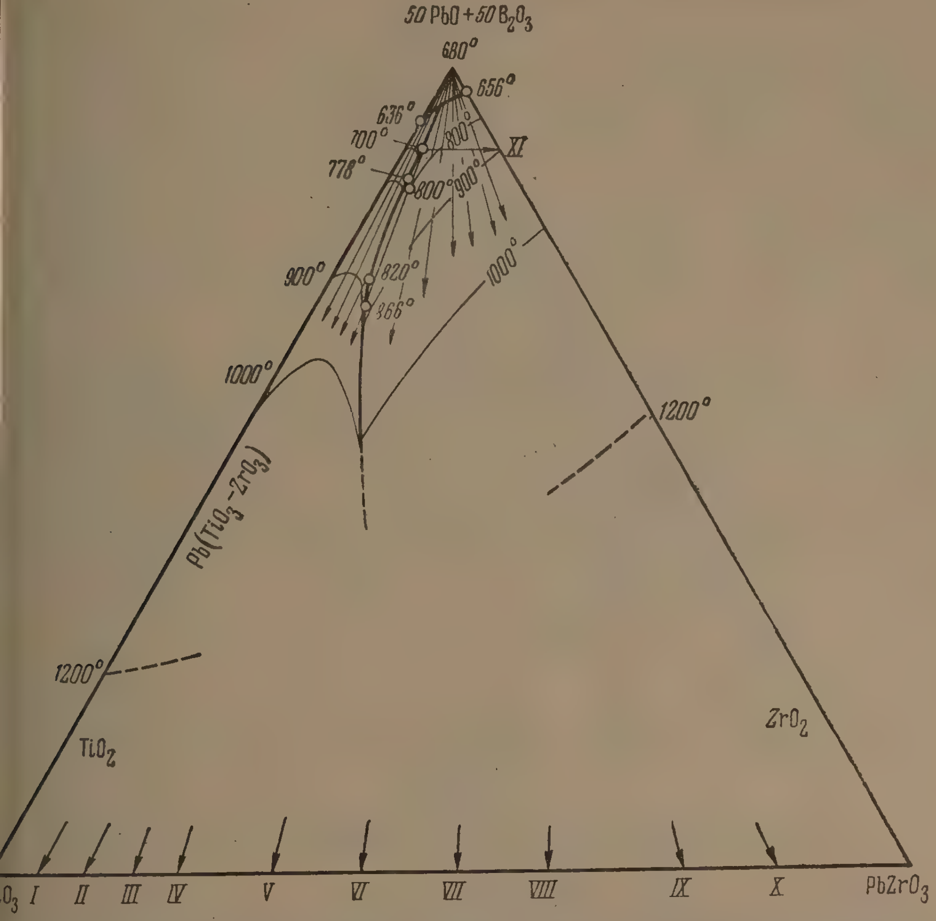
Из некоторых расплавов исследованного сечения были выращ монокристаллы твердых растворов $Pb (Ti, Zr) O_3$ с содержанием Pb в количествах 0,9; 1,4; 1,7; 3,2; 5,4; 7,0 и 13,9%. Выращивание водилось из расплавов PbO и B_2O_3 в молярном отношении, к которым бавлялось 25% смеси $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$ заданных концентраций. Во случаях состав полученных кристаллов несколько отличался от сос взятых для кристаллизации смесей. В качестве исходных компоне смесей брались рассчитанные количества PbO, TiO_2 и ZrO_2.

Кристаллы имели золотисто-желтую окраску и были прозрачны. мы кристаллов различны в зависимости от условий кристаллиза преимущественно шестигранные пластинки и кубики.

Рентгеноструктурные исследования кристаллов показали принадл ность их к типу перовскита с тетрагональной ячейкой. Структурный симметрия и параметры определялись порошковым методом. Зависим параметров от концентрации в кристаллах приведена на рис. 2. Эти ные согласуются с данными для соответствующих поликристалличес твердых растворов [5].

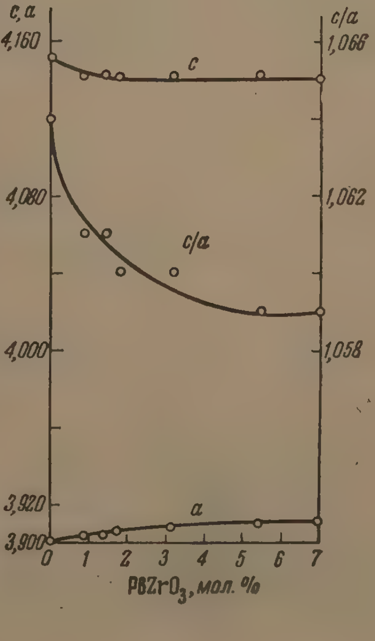
Для всех исследованных кристаллов показатель преломления, о деленный иммерсионным методом в сплавах селена с серой, имеет зн ние 2,72. Температуры Кюри определены с помощью поляризацион микроскопа.

Установлена возможность получения монокристаллов метанио свинца из его растворов в расплавах системы $PbO — B_2O_3$.


50 PbO + 50 B$_2$O$_3$
680°
656°
636°
700°
778°
800°
800°
900°
900°
820°
866°
1000°
900°
1000°
1200°
1200°
Pb(TiO$_3$-ZrO$_3$)
TiO$_2$
ZrO$_2$
XI
O$_3$
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
PbZrO$_3$

. 1. Поверхность кристаллизации сечения [50% PbO + 50% B_2O_3] — $PbTiO_3$ — $PbZrO_3$

На рис. 3 представлена поверхность
вичной кристаллизации системы PbO —
O_3 — Nb_2O_5, исследованная до 1100°.
шести двойных соединений, известных
системы PbO — Nb_2O_5 * [6] в иссле-
занной нами части тройной системы
оявляются только три соединения. Наи-
льшая часть системы занята прекрасно
исталлизующейся фазой, являющейся
таниобатом свинца. Две другие фазы,
оникающие со стороны PbO — Nb_2O_5 и
оявляющиеся в области высоких концен-



с. 2. Зависимость параметров кристаллов твердых растворов Pb(Ti, Zr)O_3 от состава

---

* Полюсы этих соединений отмечены на
с. 3 на стороне PbO — Nb_2O_5.

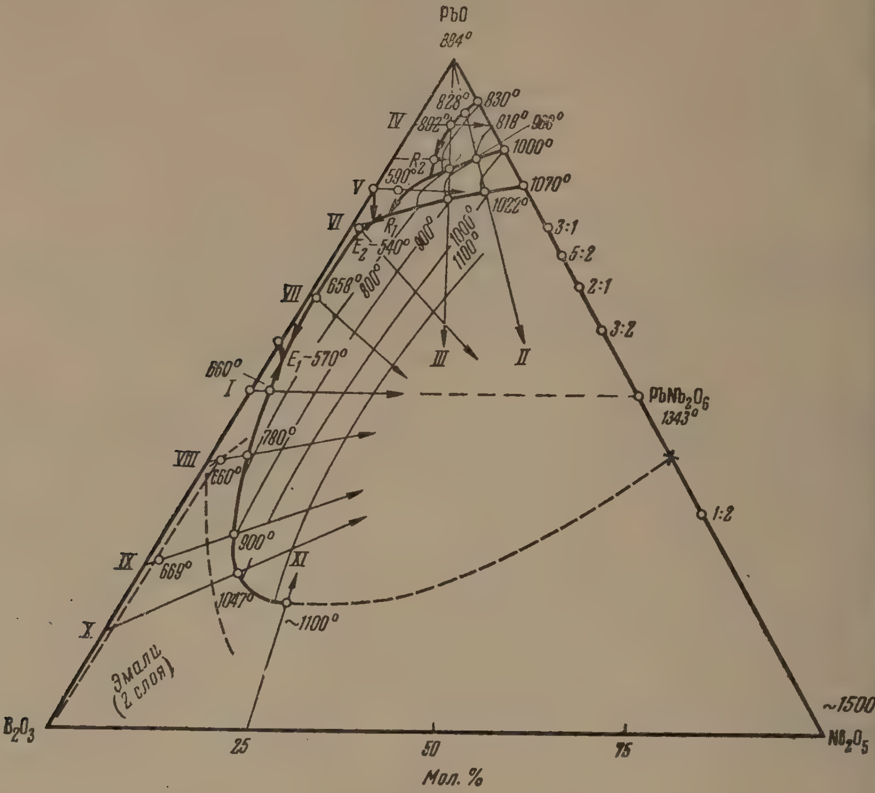

PbO
884°
828°
830°
IV
882°
818°
966°
1000°
R2
590°
V
1070°
VI
R1
1022°
E2 ~540°
900°
1000°
1100°
3:1
5:2
2:1
3:2
VII
658°
800°
E1 ~570°
III
II
660°
I
PbNb2O6
1343°
VIII
780°
660°
IX
669°
900°
XI
1047°
~1100°
X
Эмали (2 слоя)
1:2
~1500°
B2O3
25
50
75
Nb2O5
Мол. %

Рис. 3. Поверхность кристаллизации системы PbO — B_2O_3 — Nb_2O_5

траций PbO и при высоких температурах, при охлаждении расплавов ра лагаются в точке R_1, соответствующей 660°, и в точке R_2 — при 730 Таким образом, при окончательном затвердевании расплавов систем кристаллизуется только метаниобат свинца и свинцово-борные стекл Последние, в отличие от $PbNb_2O_6$, легко растворимы в HNO_3, что и да возможность количественно разделять твердые фазы. Из расплава Pb и B_2O_3, взятых в молярном отношении, к которому было добавлено 24 смеси [50% PbO+50% Nb_2O_5], были получ ны кристаллы $PbNb_2O_6$. Кристаллы рос в интервале температур от 1100 до 660 при скорости охлаждения 20 град час Они имели вид прозрачных шестигранн пластинок светло-желтого цвета толщ ной до 100 μ и более и с сечением до 5 м

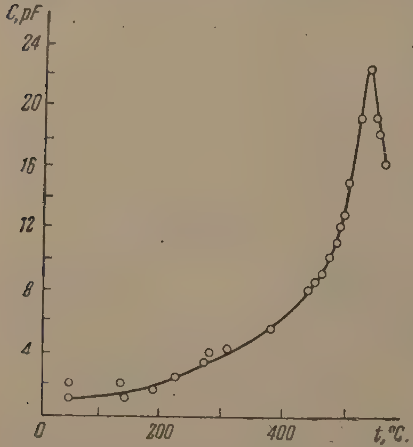


Рис. 4. Температурная зависимость емкости д образцов монокристаллов $PbNb_2O_6$, обожженн при 1300°

Полученные в таких условиях кристаллы не проявляли сегнетоэле трических свойств; однако после 3,5-часового отжига при 1300° они явля лись уже характерными сегнетоэлектриками. Диэлектрические свойств исталлов были исследованы А. Л. Ходаковым; соответствующие данные иведены на рис. 4.

Представляет интерес исследованная до 1000° диаграмма плавкости стемы [50% PbO + 50% B_2O_3] — $PbNb_2O_6$ — $PbTiO_3$ (рис. 5). Характер отерм системы указывает на кристаллизацию из этих расплавов при зких температурах непрерывного ряда твердых растворов несегнето-ектрического $PbNb_2O_6$ и $PbTiO_3$.

Из расплавов этой системы при температурах от 1000 до 600° были олучены кристаллы, имевшие вид прозрачных оранжевого цвета плас-иночек размерами до 2—3 мм. В кристаллах, не подвергнутых бжигу, при оптических наблюдениях не обнаружено доменного стро-ния.

Рентгеноструктурными исследованиями полученных кристаллов и тех е кристаллов, подвергнутых обжигу при 1300°, установлено, что в широкой области концентраций, от чистого $PbNb_2O_6$ вплоть до 90% и более bTiO$_3$, существует непрерывный ряд твердых растворов со структурой, тличной от перовскита. Обжиг изменяет структурный тип кристаллов. ероятно, при этом имеет место переход от модификации, установленной работе [7] (ромбоэдрический $PbNb_2O_6$) к модификации, описанной в рабо-ах [8, 9] (ромбический $PbNb_2O_6$). Измерение рентгенограмм неотожженных

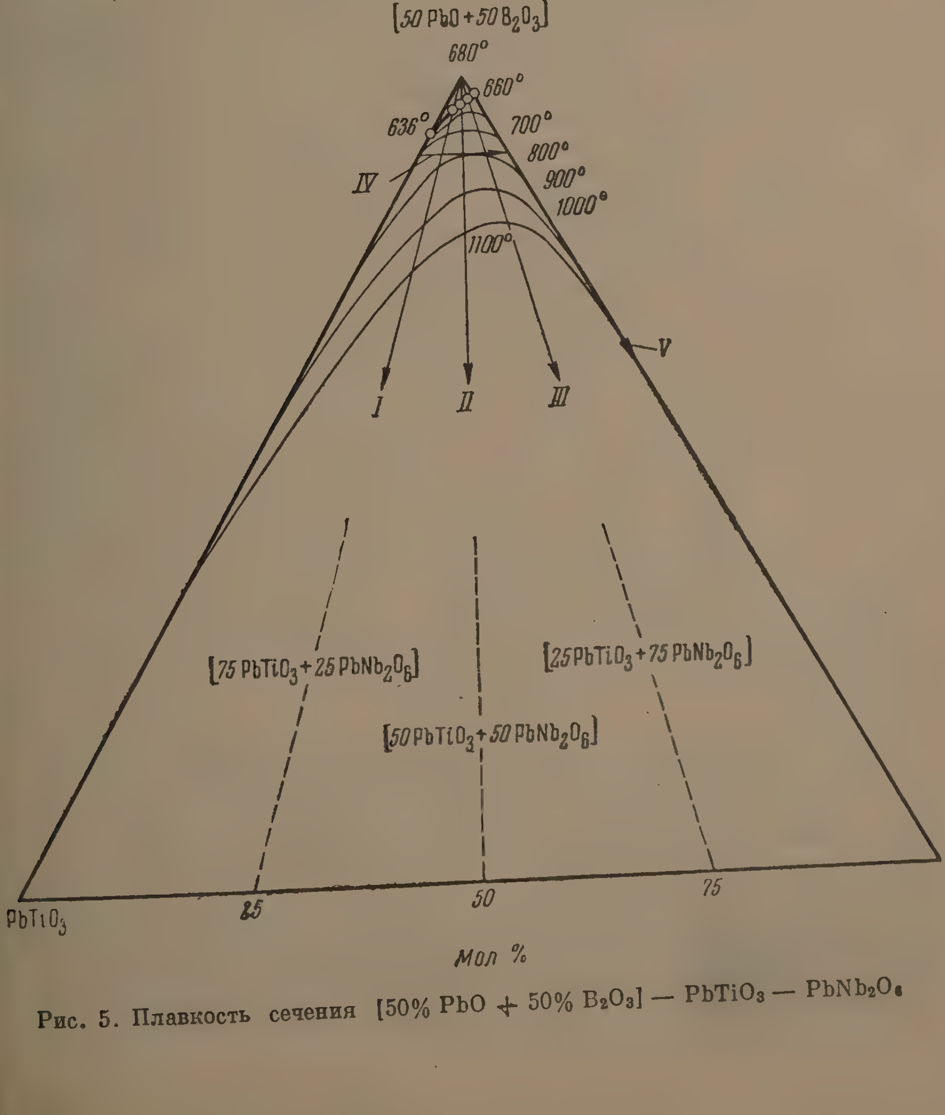


Рис. 5. Плавкость сечения [50% PbO + 50% B_2O_3] — $PbTiO_3$ — $PbNb_2O_6$

кристаллов показывает монотонное изменение параметров ромбоэд ческого $PbNb_2O_6$ с ростом концентрации $PbTiO_3$.

Авторы выражают благодарность А. Л. Ходакову за обсуждение е зультатов и интерес к работе.

Физико-математический
научно-исследовательский институт
при Ростовском-на-Дону гос. университете

Литература

1. Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., Хо ков А. Л., Докл. АН СССР, 3, 1025 (1956).
2. Шолохович М. Л., Ж. неорг. химии, 3, 1213 (1958).
3. Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., Ходаков А. Л., Шолохов М. Л., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 305 (1957).
4. Фесенко Е. Г., Колесова Р. В., Кристаллография, 4, 60 (1959).
5. Shirane G., Suzuki K., Takeda A., J. Physic. Soc. of Japan, 7, 1, (1952).
6. Roth Robert, J. Research National Bureau of Standards, 62, № 1, 2925 (195
7. Francombe M. H., Acta Cristallogr., 9, № 8, 683 (1956).
8. Goodman G., J. Amer. Ceram. Soc., 36, 368 (1953).
9. Trancombe M. H., Lewis B., Acta Cristallogr., 11, 696 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
IV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. В. БОГДАНОВ и В. А. РАССУШИН

О ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВОЙСТВАХ $BaTiO_3$

а последние несколько лет в литературе по вопросам сегнетоэлектри-
ва все больше и больше внимания уделяется электрическим свой-
м титаната бария. Из работ Машкович [1], Синякова и Черного [2],
кже работ [3—6] можно сделать вывод, что титанат бария обладает,
о электронной проводимостью.

В 1949 году Буш, Флюри и Мерц [7] исследовали температурную за-
имость электропроводности монокристаллов титаната бария и пришли
ыводу, что $BaTiO_3$ — полупроводник, причем значение энергии акти-
ии, вычисленное из наклона кривых $\sigma = f(1/T)$, получилось равным
eV. Последующие измерения оптического поглощения, проведенные
енко [8], дают для ширины запрещенной зоны величину 3,1 eV.

Расхождение данных, полученных из оптических измерений и из из-
ений температурной зависимости электропроводности, до сих пор не
ило себе убедительного объяснения. Можно предположить, что наклон
,75 eV является результатом наличия примесей, которые создают до-
нительные уровни в запрещенной зоне. О характере этих уровней мож-
судить, например, по знаку термоэлектродвижущей силы. Первые дан-
е о типе проводимости титаната бария приведены в работе Ремейки
. По Ремейке, проводимость монокристаллов $BaTiO_3$, определенная
енно по знаку термо-э. д. с., носит электронный характер; кроме того,
мейка считает, что уменьшение проводимости при введении небольшой
бавки железа является результатом компенсации существующих в
TiO_3 донорных уровней акцепторными уровнями железа. Более пол-
е сведения о влиянии железа даны в [10].

Сабури [11], кроме знака термо-э. д. с., предпринял попытки измерить
стоянную Холла для «полупроводникового» титаната бария. Получен-
й знак постоянной Холла свидетельствует о том, что носителями тока
«полупроводниковом» $BaTiO_3$ являются электроны.

Из приведенного краткого обзора можно сделать вывод, что титанат
рия является полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,1 eV
с электронным типом проводимости. В связи с изложенным нам пред-
авлялось интересным выяснить влияние некоторых малых добавок
только на сегнетоэлектрические, но и на электрические свойства ти-
ната бария, или, следуя Сабури, на полупроводниковые свойства
$aTiO_3$.

В настоящей работе мы приводим некоторые данные о зависимости
ρ от $1/T$ для монокристаллов $BaTiO_3$, в которые специально вводились
имеси лантана и ванадия. Монокристаллы выращивались по методу,
писанному Ремейкой. Примеси вводились в шихту в виде окислов La_2O_3
V_2O_5 в избытке над стехиометрией в 0,01, 0,05 и 0,1 мол. %. Если при вы-
ащивании чистого $BaTiO_3$ большинство монокристаллов имеет форму
реугольных пластин, то с введением примеси число пластинчатых кри-
таллов уменьшалось. Основная масса кристаллов получалась в виде
бъемных крупинок. В случае V_2O_5 монокристаллы были ярко-желтого
вета. В случае La_2O_3 окраска кристаллов изменялась от розоватой до

фиолетовой. Последние имели форму очень мелких крупинок и не годи для измерений.

К сожалению, нам не удалось установить точного значения концен ции примеси в монокристаллах. О том, что примесь вошла в крист

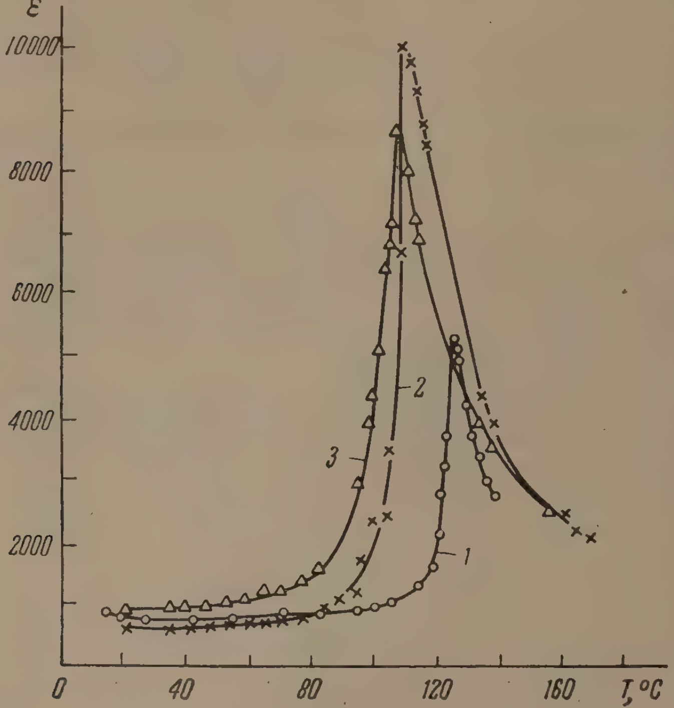


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для монокристаллов с примесью лантана: *1* — образец из исходного сырья; *2* — образец *A*; *3* — образец *B*

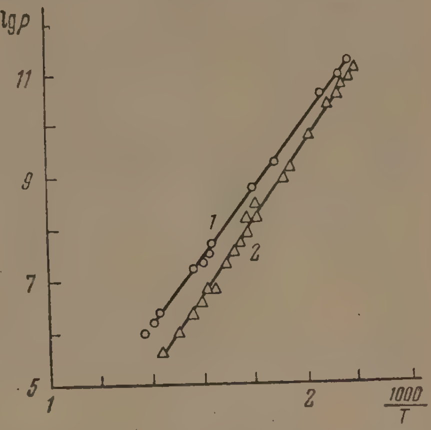
можно судить по некоторым косвенным данным. К числу таких данн относится сдвиг точки Кюри при изменении процентного содержан примеси. Такой сдвиг наблюдался нами как на титанате бария с примес ванадия, так и на титанате бария с примесью лантана. Например, случае La эта зависимость отчетливо проявляется на керамических разцах с большим процентным содержанием примеси.

На рис. 1 приведены кривые зависимости ε от температуры д монокристаллов с примесью La, а также кривая для исходного сыр $BaTiO_3$. Из кривых видно, что образец *A* содержит меньшее количест примеси, чем образец *B*.

Для полученных нами монокристаллов снималась зависимость удел ного сопротивления от температуры. Отдельные результаты для мон кристаллов с примесью ванадия приведены на рис. 2. Кривая *1* относитс к образцу с меньшим содержанием ванадия, кривая *2* — к образцу с бóл шим содержанием ванадия. Наклон кривых примерно одинаков. Удел ное сопротивление образцов при комнатной температуре равно 1,37 $\cdot 10^{12} \Omega \cdot$см.

Данные для образцов с лантаном приведены на рис. 3. Кривая *1* о носится к образцу *A* (см. рис. 1) и соответствует меньшему содержани примеси. Кривая *2* относится к образцу *B* с бóльшим содержанием примеси. Из рисунка видно, что в ходе $\lg \rho$ от $1/T$ имеется аномальный участок, аналогичный описанному Сабури для керамических образцо $BaTiO_3$ с примесью редкоземельных элементов. Наличие такого участк может служить также косвенным доказательством того, что примес

ила в монокристаллы. Однако нам не удалось получить большого сни-
ния величины ρ. Наклон кривых на линейном участке почти одина-
з. Для кривой *1* он равен 2,44 eV, для кривой *2* — 2,34 eV.
Результаты, аналогичные приведен-
м выше, получены на большом коли-
стве образцов и хорошо воспроизво-
тся на одном и том же образце при
вторных измерениях.



с. 2. Зависимость удельного сопротивле-
я от температуры для монокристаллов
TiO_3 с примесью ванадия: *1* — при меньшем
держании примеси; *2* — при большем содер-
жании примеси

Для объяснения аномального хода зависимости ρ от *T* следует заме-
ть, что этот участок лежит в области фазового перехода. При этом про-
сходит перестройка зонной структуры кристалла, что очень хорошо

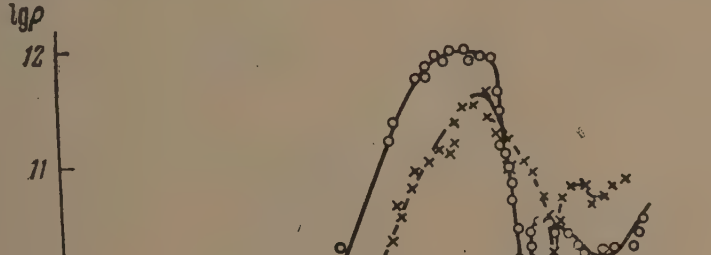


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от температуры для монокристаллов $BaTiO_3$ с примесью лантана: *1* — образец *A*; *2* — образец *B*

видно из работы Яценко с сотрудниками [12] по изучению спектров лю-
минесценции редких земель в титанате бария. Ниже фазового перехода
уровни примеси расщеплены, что может привести к увеличению прово-
димости; выше — расщепление исчезает и проводимость падает.

Литература

1. Машкович М. Д., Диссертация, ГИЭКИ, М., 1954.
2. Синяков Е. В., Черный Б. К., Ж. техн. физ., **22**, 265 (1954).
3. Inuishi I., Uematsu S., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 761 (1958).
4. Weise E. K., Lesk I. A., J. of Chemical Physics, **21**, 801 (1953).
5. Костюков Н. С., Автореферат диссертации, Моск. энергетическ. ин
   М., 1959.
6. Harman G., Phys. Rev., **106**, 1358 (1957).
7. Busch G., Flury H., Merz W., Helv. Phys. Acta, **21**, 212 (1948).
8. Яценко А. Ф., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1456 (1958).
9. Remeika J. P., J. of Amer. Chemical Soc., **76**, 940 (1954).
10. Nishioka A., Sekikawa K., Owaki M., J. Phys. Soc. Japan,
    180 (1956).
11. Saburi O., J. Phys. Soc. Japan, **14**, 1159 (1959).
12. Яценко А. Ф., Рабкин Л., М., Изв. АН СССР, Сер. физ., **24**, № 11 (196

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

О. П. КРАМАРОВ

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

Разработанный ранее метод получения монокристаллов сегнетоэлекриков путем зонной рекристаллизации керамических образцов позволил получить довольно крупные моноблоки $BaTiO_3$ и некоторых твердых растворов сегнетоэлектриков перовскитной структуры [1]. Однако полученные кристаллы содержали большое количество дефектов в виде газовых включений и мозаичной структуры. Попытки получить этим методом кристаллы без дефектов не привели к положительным результатам.

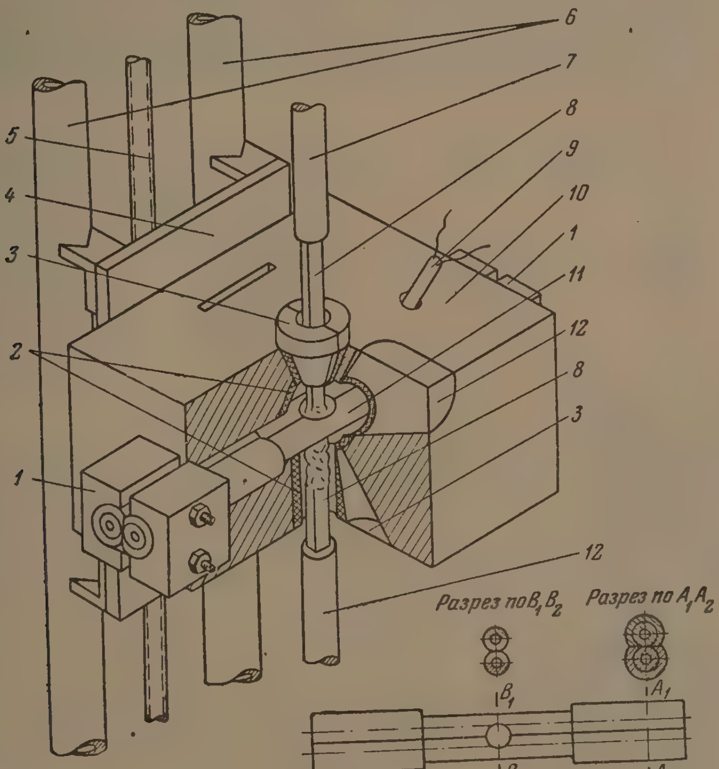


Рис. 1. Конструкция печи и нагревательного элемента (обозначения в тексте)

На основе аппаратуры для зонной рекристаллизации была разработана новая универсальная аппаратура для выращивания монокристаллов методом безтигельной зонной плавки и методом Вернейля.

В качестве материала для нагревательного элемента печи универсальной установки решено было использовать силит. Опыт работы с силитовывыми нагревателями показал, что они довольно хорошо выдержива длительную работу на воздухе при температуре до 1600 ÷ 1650° и допуск ют кратковременную работу при температуре 1650—1700° (здесь при дятся значения температуры самого нагревательного элемента, а печи). Эта температура являет вполне достаточной для плавлен многих сегнотоэлектриков.

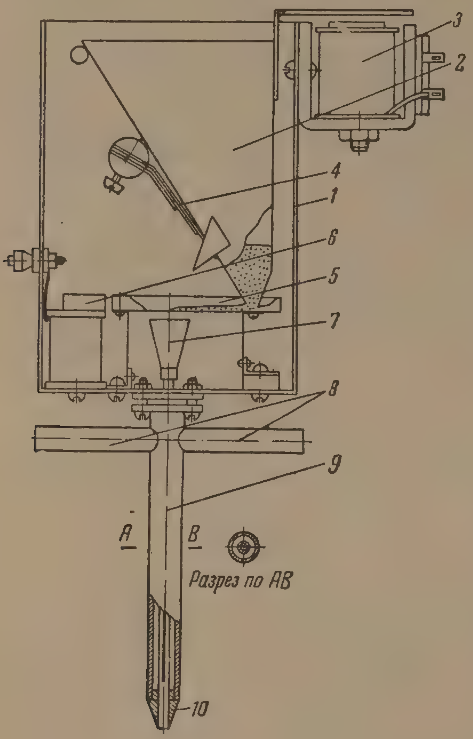


Рис. 2. Механизм подачи порошка *1* — корпус; *2* — бункер; *3* — электромагнит бункера; *4* — пружина бункера; *5* — вибротранспортер; *6* — электромагнит вибротранспортера; *7* — воронка; *8* — патрубки подачи и отвода воды; *9* — водоохлаждаемый кожух; *10* — трубка подачи порошка в рабочее пространство

Было опробовано несколько в риантов конструкции печи и н гревательных элементов. Наилу шие результаты были получены печью, конструкция которой дан на рис. 1. Нагревателем печи *1* служат два отрезка утолщенной ча сти обычных силитовых стержне 8×180×180 мм. Отрезки стерж ней обработаны, как показан на рис. 1 справа внизу. Тонки цилиндрические части их вплот ную прилегают друг к другу, в центральной части просверлено отверстие для прохода образца *8*. Утолщенные части спилены на плоскость с одной стороны и сжимаются при помощи алюминиевых прижимов *1*. Нагреватель помещен в блок из пеношамота *10*, в котором имеется крестообразная полость для стержней и образца. Эта полость обмазана изнутри высокоглиноземистой обмазкой *2*. Для наблюдения за зоной нагрева в печи имеются два отверстия *12*. Отверстия снаружи закрыты слюдой, чтобы уменьшить проток холодного воздуха через печь. Сверху рабочее пространство закрывается пробкой из высокоглиноземистой керамики *3*. Внутри пробки имеется отверстие для прохода образца. Вся печь крепится на основании *4*, которое может перемещаться с помощью ходового винта *5* по направляющим *6*. Для управления терморегулирующим устройством используется платино-платинородиевая термопара *9*, спай которой непосредственно касается нагревательных стержней на некотором расстоянии от зоны максимального нагрева. Проплавляемый образец *8* крепится в силитовых держателях *7*. Верхний держатель может приводиться во вращение со скоростью 2 об/мин, что позволяет получать перемешивание в зоне расплава.

При проведении опыта после установки образца в печи, температура медленно поднимается до плавления образца. Температурный режим при начале плавления фиксируется термопарой *9* (рис. 1) и поддерживается затем терморегулятором. Механизмом перемещения печь приводится в движение, и зона расплава передвигается вдоль образца вместе с движением печи. При желании после расплавления можно включить механизм вращения верхней части проплавляемого образца.

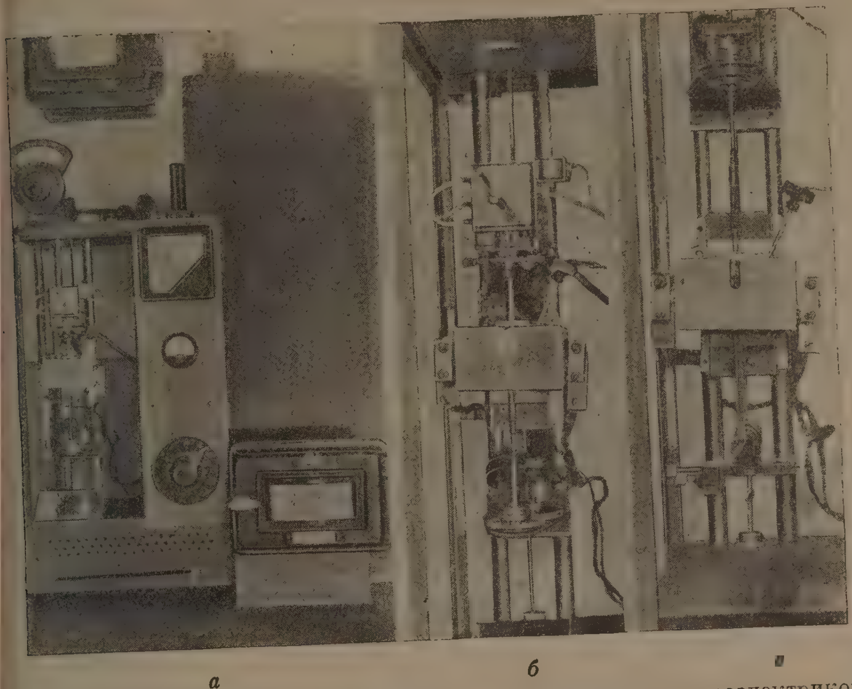


Рис. 3. Установка для получения монокристаллов сегнетоэлектриков: *а*— общий вид установки; *б* — печь с устройством для работы по методу Вернейля; *в* — печь с устройством для проведения зонной плавки

Для работы по методу Вернейля на печь сверху крепится механизм
подачи порошка. Механизм вращения переносится вниз, и в него
репляется свеча с затравкой (или без за-
вки) для наращивания расплава.

Устройство механизма для подачи порошка
казано на рис. 2. Применение вибротранспор-
а и вибрации бункера позволяет довольно
рошо регулировать скорость подачи порош-
в рабочее пространство печи. Следует отме-
ть большую склонность тонких порошков
таната бария к слипанию отдельных частиц.
оэтому для более равномерной подачи приме-
ились порошки с величиной зерна 20÷30 μμ.
ри таком размере зерен материал обладает
учшей сыпучестью.

Рис. 4

В процессе работы над установкой (рис. 3)
роводились предварительные эксперименты
о зонной плавке образцов твердых растворов
$aTiO_3 + 5\%SrTiO_3$ и плавке порошка титана-
а бария. Опыты показали хорошую управля-
мость установки и возможность проведения
онной плавки образцов сегнетоэлектриков.
асплав довольно хорошо держится между ча-
тями твердой фазы образца, а сам образец не
емнеет, что свидетельствует о достаточности
ислорода в рабочем пространстве печи.

Предварительное исследование показало наличие крупных монокри-
тальных блоков в образцах, прошедших зонную плавку, и почти полное
отсутствие газовых включений. Диэлектрические измерения показали
возросшую нелинейность образцов, прошедших зонную плавку, по срав-
нению с исходной керамикой.

При работе по методу Вернейля также были получены проплавле були образцов из $BaTiO_3$. Плавление велось без затравки. Струк образцов получалась крупнокристаллической, с малым количеством Следует отметить, что при работе по методу Вернейля требовался бол нагрев печи, с тем чтобы успевал проплавляться подаваемый порошк материал, поступающий в печь холодным. Это приводит к значитель перегреву стержней и уменьшению срока их службы до 5—6 час. Та снижению срока службы при работе по методу Вернейля в значител мере способствует и неизбежное попадание порошка $BaTiO_3$ на сил вый нагреватель.

Автор считает приятным долгом выразить благодарность А. Л. Х кову за руководство и помощь в работе.

Физико-математический
научно-исследовательский институт
при Ростовском-на-Дону гос. университете

Литература

1. Крамаров О. П., Кристаллография, АН СССР, 4, 1, 109 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. В. СИНЯКОВ и Б. К. ЧЕРНЫЙ

ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТИТАНАТА БАРИЯ И НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Исследования температурной зависимости электропроводности щелочно- ельных титанатов с решеткой типа перовскита показывают, что энер- активации в области собственной проводимости мало зависит от двух- ентного катиона [1, 2]. В табл. 1 приведены значения работы активации щелочноземельных титанатов типа перовскита по данным работы [1] ашим измерениям для $BaZrO_3$ и $SrZrO_3$.

Существенное влияние на величину энергии активации у щелочно- ельных перовскитов оказывает четырехвалентный катион. Так, на- имер, у твердых растворов (Ti,Zr)O_3 и Ba(Ti,Sn)O_3 по мере еличения концентрации $BaZrO_3$ и SnO_3 энергия активации растет. абл. 2 приведены значения энергии тивации указанных твердых рас- ров по данным работы [3]*.

Таблица 1

Вещество	U, eV	Вещество	U, eV
$BaTiO_3$	1,83	$BeTiO_3$	1,88
$CaTiO_3$	1,82	$BaZrO_3$	2,50
$SrTiO_3$	1,70	$SrZrO_3$	2,40

Таким образом, из приведенных нных по энергии активации для лочноземельных перовскитов можно предполагать, что зона проводи- сти в титанате бария образуется из уровней ионов титана.

Интересны в этом отношении результаты работы по исследованию спектров поглощения титана в титанате бария [4]. Из этой работы следует, что электропроводность титаната бария обеспечивается туннельным эффектом в $3d$-полосах и за счет перебросов электронов через потенциальные барьеры. Если принять эту схему для интерпретации электропроводности титаната бария, то в области температур, где энергия активации равна 1,75—1,80 eV, проводимость должна носить электронный характер, а не дырочный. Как наши измерения коэффициента термо-э.д.с. [5], так и мерения других авторов [2], показывают, что коэффициент термо-э. д. с. бласти температур, где энергия активации равна 1,75÷1,80 eV, со- ветствует дырочному характеру проводимости. Следовательно, схема, едложенная в работе [4], не полностью отражает механизм электропро- дности титаната бария.

Таблица 2

щентрация ZrO_3, вес. %	U, eV	Концентрация $BaSnO_3$ вес. %	U, eV
0	1,81	0	1,70
10	1,89	10	1,85
20	1,96	40	2,28
30	2,21	60	2,28
40	2,43		
60—100	2,40		

Однако из предложенной схемы следует, что $3d$-полоса является частич- заполненной, а это значит, что в полосе $2p$ ионов кислорода имеются

---

* Энергия активации вычислялась по формуле $\sigma = Ae^{-\frac{U}{kT}}$.

свободные уровни, за счет которых может осуществляться дырочная р
водимость в титанате бария.

При изучении оптической поляризации титаната бария были вычи
ны энергии электронных переходов с ионов кислорода на ионы тит
Оказалось, что величина энергии перехода равна 2e V [6]. Так как эне
оптического перехода больше термической энергии активации, то мо
предполагать, что энергия активации 1,75÷1,80 eV, вычисленная из
пературной зависимости электро
водности титаната бария, предс
ляет собой ширину запрещенной
лосы между основной зоной (за к
рую принимаем $2p$-зону ионов ки
рода) и $3d$-уровнями ионов тит
При этом подвижность дырок в
новной зоне будет больше, чем
вижность электронов в зоне $3d$,
как последняя разделена потенци
ными барьерами. Поэтому в тита
бария наблюдается дырочный ха
тер проводимости. Вероятно, ана
гичный механизм проводимости
ществляется в $CaTiO_3$ и $SrTiO_3$,
тому что у них наблюдается з
коэффициента термо-э. д. с., соот
ствующий дырочному характеру п
водимости, а величина термо-э. д
почти такая же, как у $BaTiO_3$ [2]

Исследования, проведенные
нее [5] и в настоящей работе, пока
вают, что электропроводность тита
та бария по мере приближения к т
ке Кюри увеличивается, достигая некоторого максимального значен
а затем уменьшается, т. е. в районе температуры Кюри наблюдается ск
кообразное увеличение электропроводности. На рис. 1 представлены

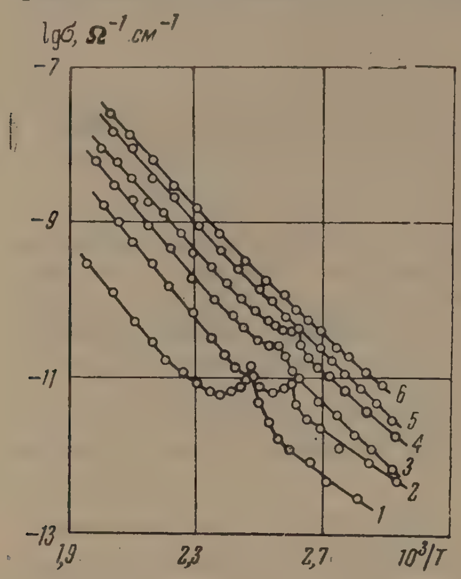


Рис. 1. Зависимость lg σ от $1/T$ для различных составов (номера кривых см. в табл. 3)

Таблица 3

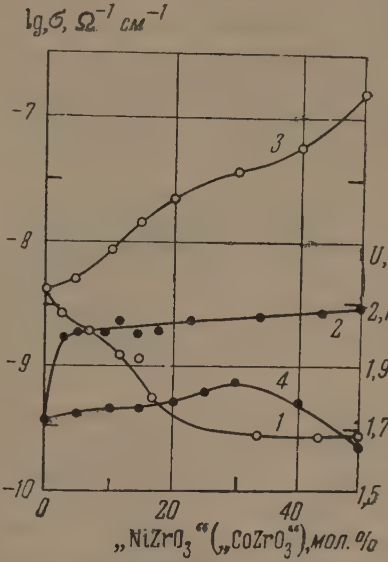
№ кривой на рис. 1	Концентрация примесей, вес. %	θ, °C	ρ, Ω·см.	
			при $t = 185°$	при $t = 84°$
1	0	130	$4{,}50 \cdot 10^{19}$	$3{,}17 \cdot 10^{10}$
2	0,3 CoO и 1,0 B_2O_3	113	$7{,}80 \cdot 10^{9}$	$7{,}95 \cdot 10^{11}$
3	0,1 CoO	116	$1.25 \cdot 10^{9}$	$4{,}57 \cdot 10^{11}$
4	0,3 CoO	110	$6{,}10 \cdot 10^{8}$	$1{,}82 \cdot 10^{11}$
5	1,0 $CoTiO_3$	124	$3{,}35 \cdot 10^{8}$	$1{,}15 \cdot 10^{11}$
6	2,0 $CoTiO_3$	122	$1{,}75 \cdot 10^{8}$	$3{,}46 \cdot 10^{10}$

висимости $\lg\sigma = f(1/T)$ для титаната бария и титаната бария с небольш
процентом примесей. Примеси вводились с целью понизить температу
Кюри и проверить, следует ли изменение электропроводности за точ
фазового перехода. В табл. 3 приведены процентное содержание приме
в $BaTiO_3$, температуры Кюри и значения удельных сопротивлений исс
дованных составов.

Как видно из рис. 1, изменение электропроводности точно следует
изменением температуры Кюри исследованных составов. Увеличение эле
ропроводности в точке Кюри наблюдается в области примесной прово
мости и с ростом последней уменьшается. Таким образом, чем больше п
месная проводимость, тем менее существенно добавление зарядов в пол

зодимости при ее снижении в области температуры Кюри [7]. При зна-эльной примесной проводимости возрастание электропроводности в точ-Кюри не наблюдается. Не наблюдается возрастание электропроводно-и для составов, у которых имеется не точка Кюри, а область Кюри. Скачкообразное возрастание электропроводности наблюдается как нагревании, так и при охлаждении образца титаната бария. Следова-ьно, эффект увеличения электропро- ности в районе фазового перехода яется в основном результатом пе-тройки решетки и снижения полосы водимости [7].

Электропроводности твер- х растворов (Ba, Ni) (Ti, Zr)O_3 Ва, Со) (Ti, Zr) O_3. Электропровод-ть данных систем изучалась в интер-е температур от 260 до 50° в поле 5 kV см$^{-1}$. Энергия активации U_1 для темы (Ba, Ni)(Ti, Zr)O_3, вычисленная большему наклону прямой $\lg \sigma =$ 1/T), с ростом концентрации $NiO \cdot ZrO_2$



: 2. Зависимость электропроводности при 181°С (*1*, *3*) и энергии активации (*2*, *4*) состава твердых растворов *1*, *2* — , Ni) (Ti, Zr)O_3; *3*, *4* — (Ba,Co) (Ti,Zr)O_3

чале резко возрастает, а затем продолжает медленно расти (рис. 2). ктропроводность этой системы по мере роста концентрации $NiO \cdot ZrO_2$ ньшается.

В системе (Ba, Co) (Ti, Zr)O_3 с увеличением концентрации $CoO \cdot ZrO_2$ 30% энергия активации U_1 растет, а затем убывает; электропровод-ть же монотонно возрастает, причем особенно заметно начиная с кон-трации 30% $CoO \cdot ZrO_2$ (рис. 2).

Рентгенографические исследования систем (Ba, Ni)(Ti, Zr)O_3 и (Ba, (Ti, Zr)O_3, проведенные ранее [8, 9] и в настоящей работе на УРС-50И, казывают, что в системе (Ba, Ni) (Ti, Zr)O_3 ионы циркония входят в етку $BaTiO_3$ во всем исследуемом интервале концентраций (от 0 до мол. %). Когда концентрация $NiO \cdot ZrO_2$ достигает 15%, на рентге-раммах $BaTiO_3$ появляются линии, соответствующие структуре $NiTiO_3$. В системе (Ba, Co)(Ti, Zr)O_3 образуются твердые растворы при содер-ии 30% $CoO \cdot ZrO_2$, выше этой концентрации появляются линии ком-ента $CoO \cdot ZrO_2$.

Таким образом, в области образования твердых растворов в системе , Ni) (Ti, Zr)O_3 уменьшение электропроводности связано с заме-ием ионов бария ионами никеля, а в системе (Ba, Co)(Ti, Zr)O_3 за-ение ионов бария ионами кобальта приводит к росту электропровод-ти. Радиусы ионов никеля и кобальта ($r_{Ni^{2+}} = 0{,}78$ Å; $r_{Co^{2+}} = 0{,}82$ Å) ичаются мало; поэтому такое явно противоположное влияние ионов еля и кобальта на величину электропроводности исследуемых составов бласти образования твердых растворов), вероятно, связано с заполне-м электронных оболочек этих ионов ($Ni^{2+}-3d^8$; $Co^{2+}-3d^7$).

Термо-э.д.с. исследуемых составов измерялась на тех же образцах, и электропроводность. Как показывают измерения, коэффициент мо-э.д. с. титаната бария меняет знак при температуре горячего кон-та 184°. Ниже этой температуры титанат бария обладает электронной водимостью, а выше — дырочной. У кривой $\lg \sigma = f(1/T)$ наблюдает-излом в районе температур изменения знака термо-э. д. с.

В твердых растворах (Ba, Ni)(Ti, Zr)O_3 и (Ba, Co)(Ti, Zr)O_3 с ув
чением концентрации NiO·ZrO_2 и CoO·ZrO_2 до 15% термо-э. д. с. и
знак, соответствующий электронной проводимости в исследованном
тервале температур. В составах, содержащих NiO·ZrO_2 и CoO·Zr
концентрации 15% и выше, наблюдается уменьшение коэффициента те
э.д.с. и перемена знака. При этом с
том концентрации указанных компо
тов температура, при которой пр
ходит перемена знака термо э.д.с.,
щается в сторону низких темпера
Для состава 50 $BaTiO_3$—50 Co·Zr
исследуемом интервале температур
термо-э. д. с. соответствует дырочн
характеру, проводимости. По-видим

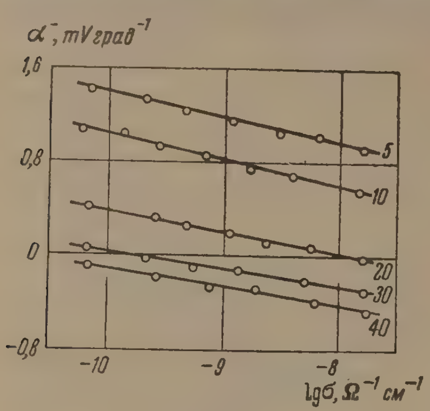


Рис. 3. Зависимость коэффициента тер
д. с. от lg σ для системы (Ba, Co) (Ti,Z
Цифры у кривых указывают содерж
$CoZrO_3$ в мол. %

последнее связано с наличием в этом составе в большом количе
нерастворенного компонента CoO·ZrO_2, так как знак его термо-э. д
в широком интервале температур соответствует дырочной проводимо

Для титаната бария и твердых растворов (Ba, Ni) (Ti, Zr)O
(Ba, Co) (Ti, Zr)O_3 выполняется соотношение $\alpha = A - C \lg \sigma$ (рис.
известное для примесных полупроводников [10], (α — коэффициент те
э. д. с., σ — электропроводность, A и C — постоянные). Интересно
метить, что значение постоянной C, полученноэ в настоящей работе
составов (Ba, Co) (Ti, Zr)O_3, близко к теоретическому ($2 \cdot 10^{-4}$). Для
таната бария и твердых растворов (Ba, Ni) (Ti, Zr)O_3 постоянная
3÷4 раза больше теоретического значения.

Литература

1. Синяков Е. В., Диссертация. Днепропетр. ун-т, 1948.
2. Pigon Krzysztof, Roszn. chem., 28, 4 (1954).
3. Новосильцев Н. С. и А. Л. Ходаков, Ж. техн. физ., 26, 310 (1
4. Блохин М. А., Докл. АН СССР, 95, 965 (1954).
5. Синяков Е. В., Черный Б. К., Физика диэлектриков. Тр. Всесою
конференции по физике диэлектриков, Днепропетровск, 1956, Изд. АН С
1958.
6. Van Santen J. H., Boer F., Nature, 163, 957 (1949).
7. Блохин М. А., Докл. АН СССР, 95, 1165 (1954).
8. Синяков Е. В., Черный Б. К., Физика твердого тела, 1, 352 (1959).
9. Черный Б. К., Физика диэлектриков. Тр. II Всесоюзной конференци
физике диэлектриков, 1958, Изд. АН СССР, М., 1960.
10. Иоффе А. Ф., Физика полупроводников, Изд. АН СССР, М., 1957.

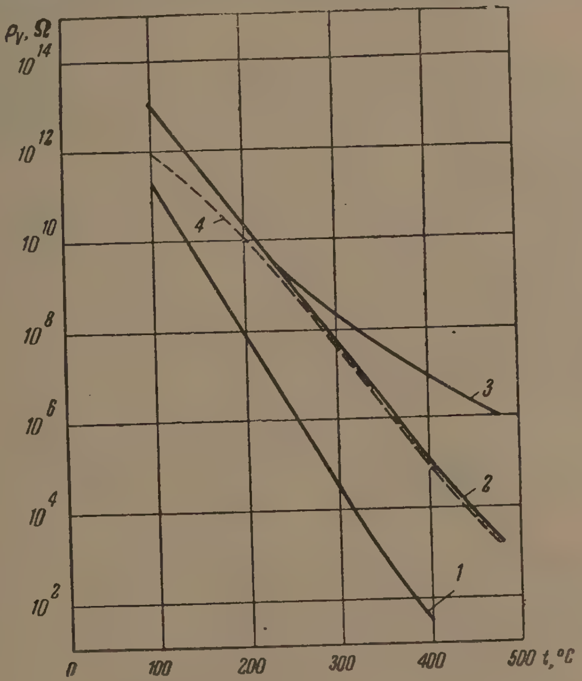
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

IV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. М. ГУРЕВИЧ и И. С. РЕЗ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО АНИОБАТА СВИНЦА ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК

Известно, что сегнетоэлектрические материалы на основе $PbNb_2O_6$, ющие высокую температуру Кюри T_C, теряют пьезоактивность при пературах, иногда значительно меньших, чем T_C состава. Наиболее ятной причиной потери пьезоактивности в этом случае является воз- ание электропроводности при повышенных температурах ($> 250 \div 300°$).



1. Температурная зависимость электропроводности различных образцов $PbNb_2O_6$: *1, 2* — $PbNb_2O_6$, синтезированный из различных материалов; *3, 4* — $PbNb_2O_6$ состава, отвечающего кривой *2* с добавкой La^{3+} и Li^+, соответственно

Одним из путей для понижения электропроводности, по-видимому, вляется введение малых количеств примесей, как это делается при гировании полупроводников. В опытах использовался особо чистый bNb_2O_6 с $T_C \sim 560 \div 580°$, не показывавший пьезоактивности (как того и следовало ожидать). Исследовалось влияние примесей Li^+, K^+ и a^{3+} в количестве $0{,}01 \div 0{,}4$ атом. % от замещаемого иона. Можно предположить, что La^{3+} и K^+ замещали Pb^{2+} (радиусы ионов равны, соответственно, 1,14, 1,33 и 1,2 Å), а Li^+ замещал $Nb^{5+?}$ (радиусы ионов равны, соответственно, 0,68 и 0,69 Å). Так как природа связей в PbN неизвестна, то условно, по аналогии с ковалентными полупроводника La^{3+} назван донором, а K^+ и Li^+ — акцепторами. На рисунке показ влияние добавок La^{3+} и Li^+ (добавка K^+ не влияла на электропро ность $PbNb_2O_6$; это можно объяснить тем, что еще в одном из исход окислов—Nb_2O_5—по условиям его приготовления должна содержат примесь K^+).

Следует отметить, что образцы $PbNb_2O_6$, синтезированные из р личных исходных материалов, сильно отличаются по электропроводнос по-видимому, за счет неконтролированного различия в содержании п месей. Это лишний раз подтверждает возможность управления элект проводностью за счет введения малых количеств примеси. Если исход из принятой классификации использованных добавок, то можно сдел выводы о *p*-типе проводимости в исследованном $PbNb_2O_6$.

Предварительные измерения знака термо-э.д.с. на контроль составе $PbNb_2O_6$ без добавок La^{3+}, K^+ и Li^+ подтвердили этот вывод.

Рекомендации настоящей работы были применены в работе [1] пьезоэлектрически активных составов с высокой T_C на основе PbN и, по предварительным данным, дали положительные результаты.

Авторы благодарны Р. М. Лерман за нахождение режима обжига с тавов.

Литература

1. Смажевская Е. Г., Подольнер Н. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., № 11 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. В. ЧЕБКАСОВ

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ, ПОДВЕРГНУТОГО ВАКУУМНОМУ ОБЖИГУ

При разработке технологии получения качественной сегнетокерамики
TiO$_3$, которая проводилась под руководством Н. С. Новосильцева и
Л. Ходакова в лабораториях Ростовского университета, было обна-
жно, что спекание образцов в обедненной кислородом среде — в кап-
ле или хорошо замурованной печи — приводит к их почернению. Од-
временно резко возрастают электропроводность и диэлектрические
тери таких образцов.

Аналогичный эффект ранее был установлен для рутила, который в
зультате прокаливания его в восстановительной среде становится по-
проводником n-типа [1, 2].

Выяснение характера процессов, внешне проявляющихся в почерне-
и керамики BaTiO$_3$, представляет определенный интерес и предпола-
ет проведение достаточно широкого обследования физических харак-
ристик этого материала. Между тем вопросу о влиянии термической
работки в восстановительной среде на свойства кислородсодержащей
нетокерамики посвящено до сих пор весьма ограниченное количество
бот (см., например, [3, 4]), и он освещен далеко не полностью.

С другой стороны, всестороннее изучение почерненного BaTiO$_3$ и
алогичных ему веществ, возможно, определит область практического
именения их как полупроводниковых керамических материалов с под-
ющимися регулированию свойствами.

В настоящей работе излагаются результаты исследований некото-
х физических свойств поликристаллического BaTiO$_3$, подвергнутого
вторному обжигу в вакууме.

Подлежащие вакуумному обжигу образцы готовились по обычной
хнологической схеме из взятых в стехиометрическом соотношении
аCO$_3$ и TiO$_2$ марки «чда». Температура утильного обжига составляла
00°. Спекание черепков производилось в силитовой печи с выдержкой
и максимальной температуре 1380° в течение 2 час.

Для прокалки образцов в вакууме была сконструирована и изготов-
на портативная печь с закрытым молибденовым нагревателем, которая
мещалась под колпаком вакуумной установки. В такой печи можно
жигать таблетки размером до 2,5 × 2,5 × 0,5 см при температурах
лоть до 1200°.

Обработка образцов при температурах выше 1200° и с большим вре-
енем выдержки производилась в вакуумной печи ТВВ-2 при той же сте-
ени разрежения (10^{-4} мм рт. ст.). Партии полученных таким методом
бразцов отличались друг от друга температурами вакуумного обжига
т 800 до 1280°) и временем выдержки при максимальной температуре
т 0,5 до 24 час).

Цвет всех отожженных в вакууме образцов варьируется от голубо-
ато-серого до серо-черного и зависит, в первую очередь, от температу-
ы обжига. Эффект почернения носит объемный характер — на изломе

по всей толще образец окрашен равномерно. Заметное окрашивание
чинается при температурах порядка 760÷780°.

Поскольку в результате обжига в восстановительной среде, в ча
ности в вакууме, поликристаллический $BaTiO_3$ изменяет свои свойс
и приобретает характерную т
ную окраску, в дальнейшем
его будем для краткости именова
«черным титанатом бария», под
но тому, как частично восстан
ленную двуокись титана иног
называют «голубой».

Исследование температурно
хода ε, данные рентгенострукту
ного анализа и дилатометрическ
измерений показывают, что че
ный $BaTiO_3$ сохраняет основн
черты сегнетоэлектрика. Специф
ка этого материала в том, что
сверх того обладает рядом свойств, характерных для полупроводников,
частности, значительно более высокой, чем у обычного, «желтог
$BaTiO_3$, электропроводностью.

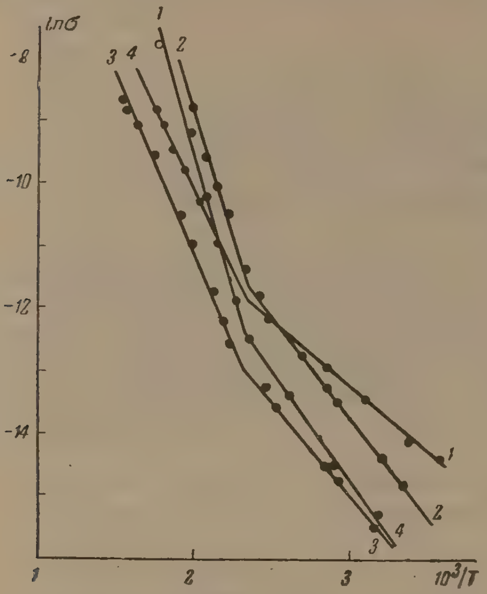


Рис. 1. Температурная зависимос
электропроводности образцов, подвер
шихся различному обжигу: 1 — образ
№ 9 ($T = 1100°$, $\tau = 2$ час); 2 — образ
№ 3 ($T = 1150°$, $\tau = 2$ час); 3 — образ
№ 13 ($T = 1180°$, $\tau = 5$ час); 4 — об
зец № 14 ($T = 1180°$, $\tau = 24$ часа)

Электрические свойства черного $BaTiO_3$ исследовались при напряже
ностях постоянного поля от 1 до 400 V $см^{-1}$. Измерения показали, ч
с ростом температуры и продолжительности вакуумного обжига электропроводность σ растет. Так, при комнатных температурах образцы, черненые при $T = 1100 \div 1200°$, имеют проводимость $10^{-5} \div 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$, что в $10^5 \div 10^6$ раз выше, чем у обычного, неотожженного в вакууме $BaTiO_3$. Проводимость же образца, отожженного при $T = 800°$, составляет всего $10^{-9}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$.

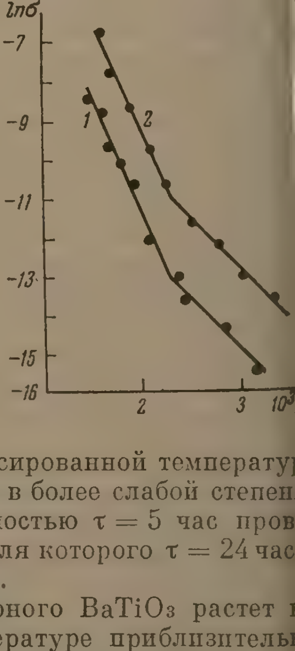


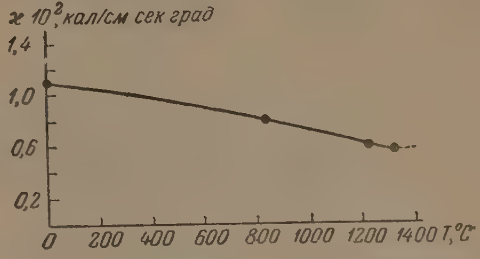
Рис. 2. Температурный ход электропроводности образца № 13 до (1) и после (2) повторного обжига в вакууме

Время выдержки образца в вакууме при фиксированной температу
отжига также влияет на электропроводность, но в более слабой степен
Например, после отжига при $T = 1200°$ длительностью $\tau = 5$ час пров
димость образца $\sigma = 0{,}3 \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$. Образец, для которого $\tau = 24$ час
имел $\sigma = 2{,}5 \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$, т. е. на порядок выше.

С ростом температуры электропроводность черного $BaTiO_3$ растет
экспоненте, причем для всех образцов при температуре приблизитель
160° наблюдается излом кривой $\ln \sigma = f(1/T)$, свидетельствующий о см
не механизма проводимости (рис. 1). Выше точек излома наклон вс
прямых сравнительно мало отличается друг от друга. Вычисленная

энергия активации в среднем составляет 0,9÷1 eV, незначительно
растая с повышением температуры вакуумного обжига. Несколько
ший разброс значений энергий активаций, вычисленных по накло-
нижних участков кривых (0,3÷0,6), связан, по-видимому, с загряз-
ием образцов случайными при-
ми в процессе обжига.

Приведенные выше результаты
осятся к образцам, почерненным



.-3. Зависимость коэффициента те-
проводности от температуры ваку-
умного обжига

да назад. Повторный обжиг этих образцов вызвал увеличение их про-
имости примерно на один порядок без заметного изменения энергии
ивации. Таким образом, с течением времени сопротивление черного
TiO_3 возрастает — образцы стареют (рис. 2).

Для выяснения природы носителей тока в черном $BaTiO_3$ был опре-
ен знак и измерена термо-э. д. с. керамических образцов в паре с на-
енными на них металлическими электродами. Результаты измерений
идетельствуют о том, что в интервале температур от 20 до 400° черный
анат бария электроотрицателен и представляет собой, следовательно,
лупроводник n-типа.

Теплопроводность образцов с различной степенью почернения опре-
лялась при комнатных температурах по методу, разработанному
Ф. и А. В. Иоффе [5]. Установлено, что с ростом температуры обжи-
теплопроводность образцов $\varkappa$ падает (рис. 3). Если для нечерненного
разца $\varkappa = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ кал/(см · сек · град), то в ходе последующих обжи-
в при нарастающих температурах значение $\varkappa$ снижается до $0{,}6 \cdot 10^{-2}$
л/(см · сек · град).

Прокаливание образца в воздухе (окислительной среде) в течение
час при температуре 1150° привело к возрастанию его теплопроводности
значения, близкого к тому, которым обладал образец до почернения.
дновременно восстановились и все другие свойства образца, включая
окраску, и он сделался практически неотличимым от обычной сегнето-
рамики.

Выводы

Данные экспериментов свидетельствуют, по-видимому, о том, что по-
упроводниковые свойства подвергнутого вакуумному обжигу $BaTiO_3$,
ак же как и голубой двуокиси титана, обусловлены частичным восста-
овлением его, приводящим к образованию локализованных в узлах
ешетки кислородных вакансий. Последние играют роль донорной при-
еси и обеспечивают материалу примесную проводимость n-типа.

Степень восстановления настолько мала (во всяком случае меньше,
ем 0,1%), что образец практически в процессе обжига своего веса не из-
еняет. Для надежной интерпретации уменьшения теплопроводности
ерамики по мере ее восстановления требуются дополнительные иссле-
ования, в частности, изучение зависимости теплопроводности от тем-
ературы образца.

Литература

. Болтакс Б. И., Васенина Ф. И., Салунина А. Э., Ж. техн. физ., 21, 532 (1951).
. Grant F. A., Rev. of Mod. Phys., 31, 646 (1959).
. Weise E. K., Lesk I. A., J. Chem. Phys., 21, 5 (1953).
. Goshida G., Nomura S., Sawada S., J. Phys. Soc., Japan, 13, 1550 (1958).
. Иоффе А. В., Иоффе А. Ф., Ж. техн. физ., 22, 2005 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

В. З. БОРОДИН

ВЛИЯНИЕ ОДНОСТОРОННЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ

Влиянию одностороннего механического давления на диэлектрические свойства сегнетокерамики посвящен целый ряд работ [1—3]. Бы найдено, что при давлении в направлении приложенного поля изменен свойств керамики в сильных полях сводятся к спаду спонтанной пол-ризации [1]. Экспериментальное исследование деформации при сжати показывает, что доля доменов, переключаемых на 90°, невелика и име тот же порядок, что и доля доменов, переключаемых сильным электри-ским полем (около 13% при $\sigma = 309$ кГ см$^{-2}$) [2]. Наблюдалось умен-шение ε с ростом давления при сжатии в направлении поля (продольн сжатие) и увеличение ε при сжатии в перпендикулярном направлен (поперечное сжатие); в первом случае максимум ε на кривой ε (E) см-щается в сторону бóльших значений поля, во втором — в сторону сл-бых полей. В последнем случае в сильных полях наблюдалось ослабл-ние зависимости $\varepsilon(\sigma)$ [3].

В настоящей работе изучение влияния одностороннего сжатия процессы поляризации проводится осциллографическим методом. П вершинам петель гистерезиса снимались кривые поляризации $P_m(E$ для различных значений давления σ. Кривые снимались как при во растании амплитуды поля E_m (прямой ход), так и при последующем убывании (обратный ход). При переключении электрическое поле увел чивалось на одну и ту же величину через равные промежутки време (10 минут), что позволяло по двум измерениям P_m судить о временн изменениях поляризации под влиянием приложенного поля. При разли ных значениях E_m снималась зависимость $P_m(\sigma)$. По так называем «петлям тока», представляющим собою зависимость мгновенного значен тока, протекающего через сегнетоконденсатор, от мгновенного значен напряженности приложенного поля, изучалось поведение дифференциал ной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_д$ в зависимости от напряженност приложенного поля и величины сжатия [4].

Изучались образцы керамики $BaTiO_3$, твердых растворов $BaTiO_3$ - $BaSnO_3$, а также материала с повышенными нелинейными свойствам типа «вариконд». В статье приводятся данные для $BaTiO_3$; для остальны материалов получены аналогичные закономерности.

На рис. 1 представлены кривые поляризации в направлении сжати для различных значений последнего. Как видно из рисунка, по ме роста σ общая поляризация убывает, кривые $P_m(E_m)$ становятся бол пологими, точка перегиба, соответствующая максимуму $\varepsilon_д$, смещает в область бóльших полей. Насыщение достигается при большем значен поля. Что касается временных изменений в процессе установления пол ризации, то изучение этого явления показало наличие максимума отн сительного изменения поляризации со временем в определенной облас полей, соответствующей переходу от рэлеевской зависимости $P(E)$ к обы ной петле гистерезиса. С ростом σ этот максимум несколько смещает и размывается в сторону больших значений поля. Зависимость $P_m($ с ростом поля вначале становится более резкой, а затем постепен

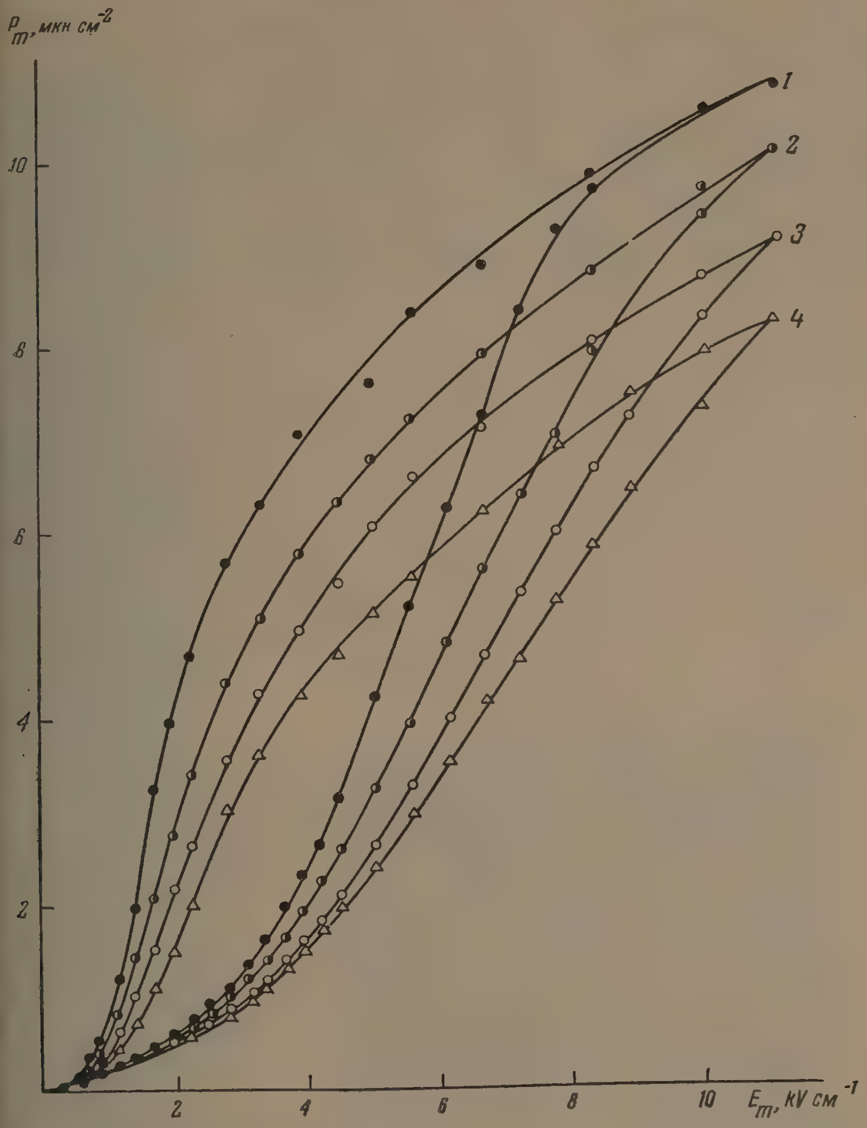


Рис. 1. Кривые поляризации при продольном сжатии: $1 - \sigma = 0$; $2 - \sigma = 120$ кГсм$^{-2}$; $3 - \sigma = 250$ кГ см$^{-2}$; $4 - \sigma = 370$ кГ см$^{-2}$

лабляется. Керамика, предварительно обработанная сильным электри-
ским полем, дает более резкую зависимость $P_m(\sigma)$ (рис. 2). Так, если
обработки сильным полем относительное изменение $\frac{1}{\sigma}\cdot\frac{\Delta P_m}{P_m}$ составля-
в среднем $-1{,}4\cdot 10^{-4}$ см^2 кГ$^{-1}$, то после обработки полем $E_m = 10$ kVсм$^{-1}$
но возросло до $-6{,}4\cdot 10^{-4}$ см^2 кГ$^{-1}$, причем зависимость $P_m(\sigma)$ стала
линейной. Сжатие вызывает уменьшение $\varepsilon_д$ и максимум $\varepsilon_д$ сглаживается;
аибольшие изменения $\varepsilon_д$ наблюдаются вблизи максимума $\varepsilon_д$. В относи-
льно слабых полях ($E < 3$ kV см$^{-1}$) у образцов, не подвергавшихся
редварительной обработке сильным полем, наблюдается изменение вида
ависимости $\varepsilon_д(E)$ (рис. 3).

На рис. 4 даны две кривые поляризации в направлении, перпендику-
ярном оси сжатия, для $\sigma = 0$ и для $\sigma = 420$ кГ см$^{-2}$. При сжатии кривая
$_m(E_m)$ в слабых полях идет выше исходной, но затем с ростом поля
лижается с нею, пересекает ее и идет ниже. Кривая, снятая при
следующем уменьшении поля, все время идет ниже первоначальной.

В последнем случае зависимость $P_m(\sigma)$ определяется порядком наложен поля и давления. Если вначале включить сильное поле, а затем сжима образец, то кривые поляризации совпадают с исходной ($\sigma = 0$) до значен $\sigma = 400$ кГ см$^{-2}$, а затем с ростом σ начинается постепенный спад поляр зации. При поперечном сжатии максимум относительного изменен поляризации со временем смещается в сторону более слабых пол Изменения поляризации в зависимости от давления при различн значениях E_m подтверждают ход кривых поляризации (рис. 2). Д керамики, не подвергавшейся предварительно воздействию сильным пол

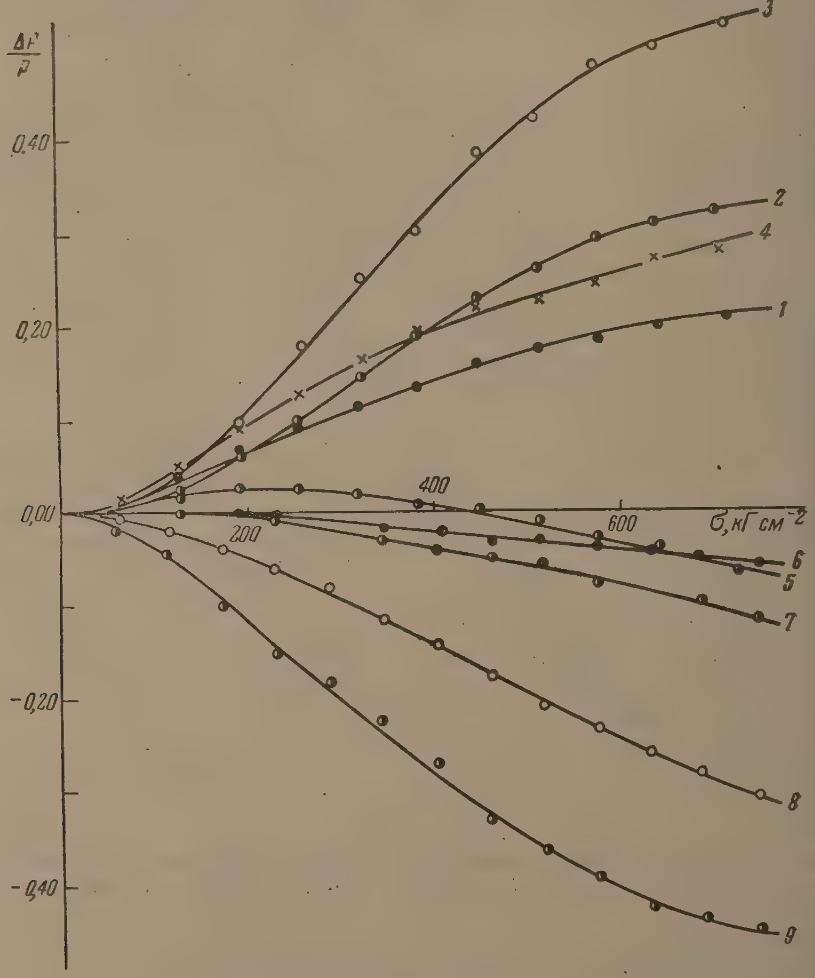


Рис. 2. Зависимость полной поляризации от давления: *1* — $E_m =$ $=0{,}3$ kV см$^{-1}$; *2, 5, 7, 9* — $E_m = 1{,}4$ kV см$^{-1}$; 3 — $E_m = 2{,}2$ kV см$^{-1}$; *1, 8* — $E_m = 3{,}0$ kV см$^{-1}$; 6 — $E_m = 0{,}7$ kV см$^{-1}$. *1* — *5* — поперечное сжатие; *6* — *9* — продольное сжатие. Кривые *5* и *9* сняты после длительного воздействия на образец поля $E_m = 10$ kV см$^{-1}$

поляризация возрастает с ростом σ; зависимость $P_m(\sigma)$ становится бол резкой с ростом E_m для полей, меньших поля, соответствующего максиму временных изменений. При более сильных полях зависимость $P_m(\sigma)$ ослаб вает с ростом E_m и меняется ее характер: на кривой $P_m(\sigma)$ появляется ра мытый максимум, а в дальнейшем рост поляризации целиком заменяст слабо выраженным спадом. У керамики, предварительно обработанн сильным полем, поляризация, как правило, медленно убывает с рост σ при любом значении поля, кроме слабых полей ($E < 0{,}2$ kV см

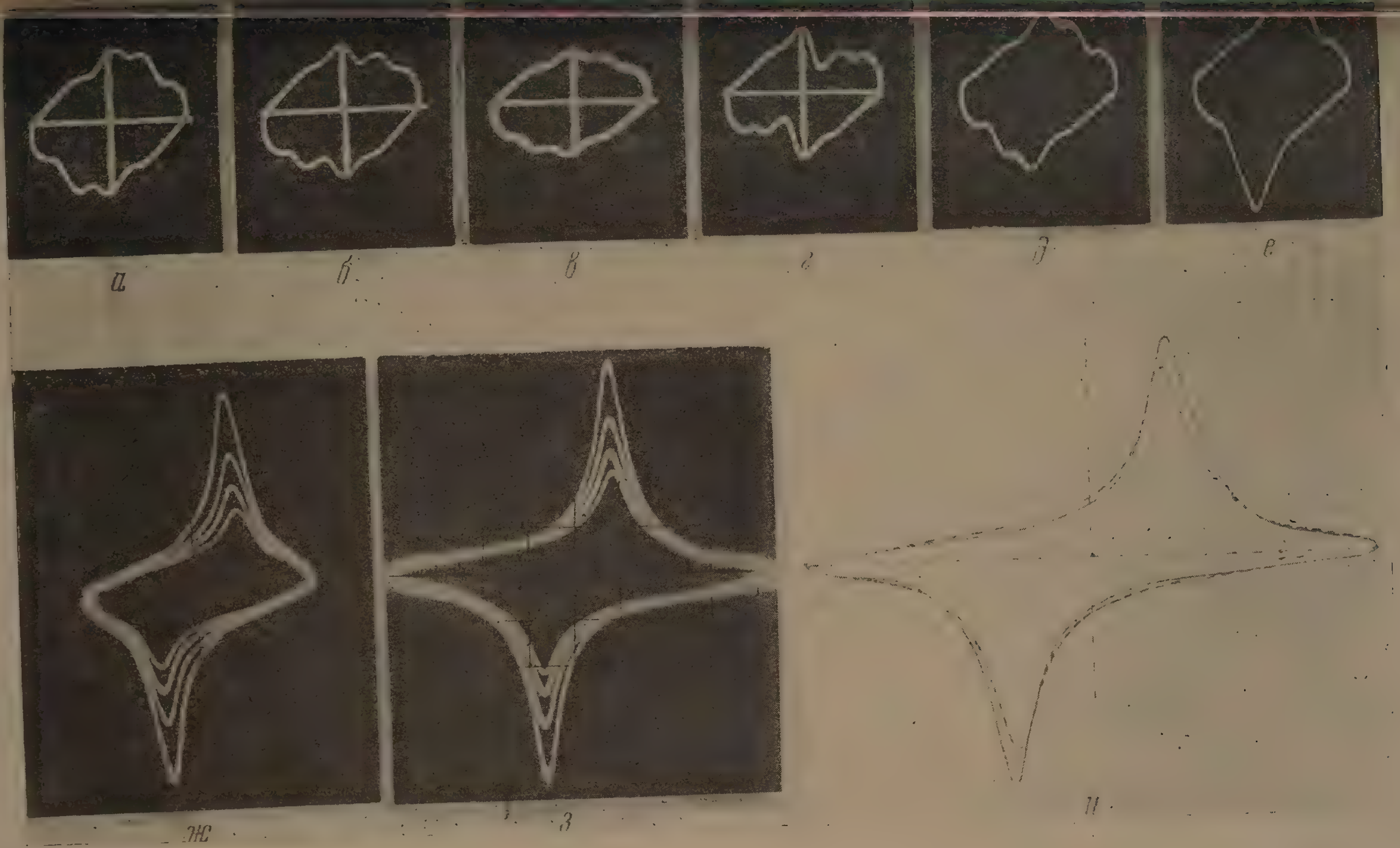


Рис. 3. Петли тока. Продольное сжатие: *а* — $\sigma = 0$, *б* — $\sigma = 70$ кГ см$^{-2}$, *в* — $\sigma = 460$ кГ см$^{-2}$, $E_m = 4$ kV см$^{-1}$; семейства петель тока для различных значений σ ($0 \div 690$ кГ см$^{-2}$): *ж* — $E_m = 4$ kV см$^{-1}$ (после воздействия полем 10 kV см$^{-1}$); *з* — $E_m = 10$ kV см$^{-1}$. Поперечное сжатие: *г* — σ 0; *д* — $\sigma = 70$ кГ см$^{-2}$; *е* — $\sigma = 180$ кГ см$^{-2}$, $E_m = 3$ kV см$^{-1}$; *и* — после воздействия полем 10 kV см$^{-1}$ (сплошная кривая для $\sigma = 0$, пунктирная — для $\sigma = 180$ кГ см$^{-2}$)

когда относительные изменения поляризации почти не зависят от пред
рительной обработки сильным полем. Поперечное сжатие, облег
формовку образца в электрическом поле, сильно изменяет характ
зависимости $\varepsilon_д(E)$, причем величина $\varepsilon_д$ значительно возрастает (рис.
У керамики, предварительно обработанной сильным полем, с рост
давления наблюдается сглаживание максимума $\varepsilon_д$ и смещение его в облас

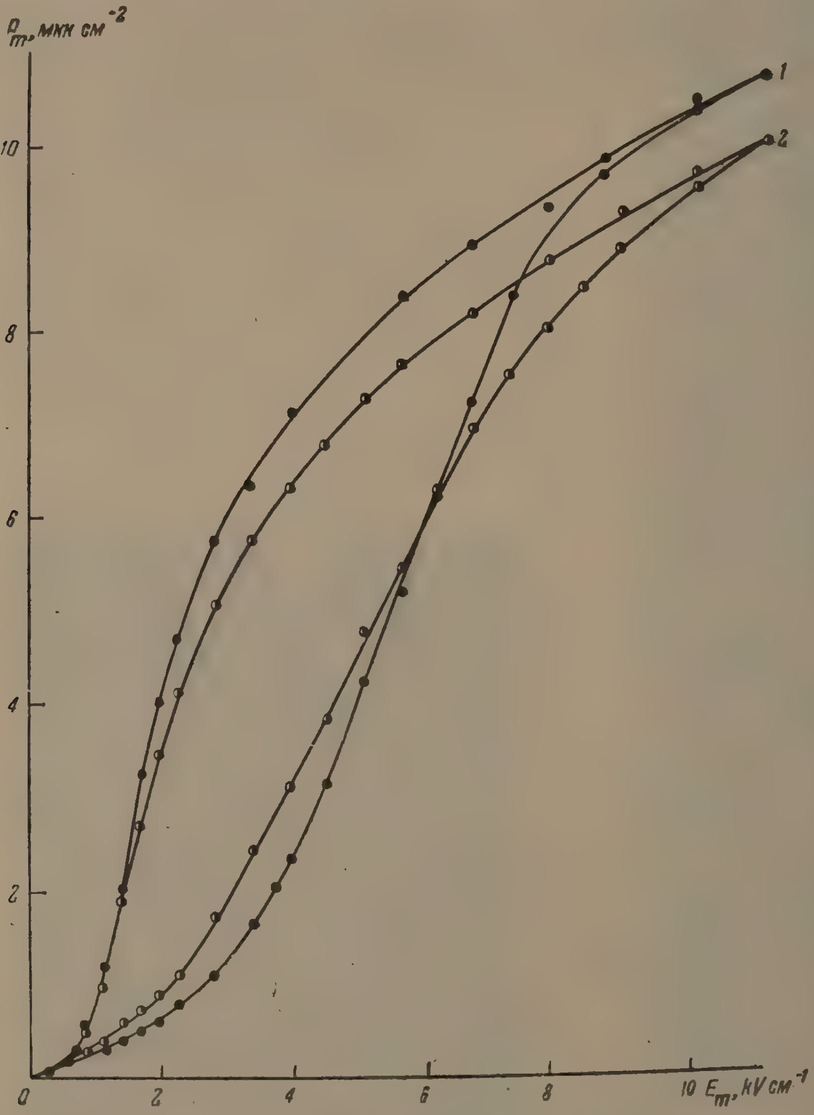


Рис. 4. Кривые поляризации при поперечном сжатии: *1* — $\sigma = 0$; *2* — $\sigma = 420$ кГ см$^{-2}$

слабых полей. Измерения, проведенные на несколько состарившихс
образцах (старение в течение двух недель), показали более резку
зависимость $P_m(\sigma)$, чем в случае предварительно прогретых образцо
$\left(\frac{1}{\sigma}\cdot\frac{\Delta P_m}{P_m} = 11\cdot10^{-4}\ \text{см}^2\,\text{кГ}^{-1}\right)$.

Из термодинамической теории следует, что, если сжимать кристал
вдоль направления вектора спонтанной поляризации $\mathbf{P}_0$, то при опреде
ленном значении давления $\sigma = \sigma_{кр}$, состояние кристалла становитс
неустойчивым, и он скачком переходит в новое состояние с направлени
вектора $\mathbf{P}_0$, отличающимся от первоначального на 90°. С другой стороны

елом ряде работ [2, 5—7] было показано, что процесс поляризации
ерамическом титанате бария почти целиком осуществляется путем
°-вращения доменов. Величина внешнего электрического поля, при
ором происходит 180°-поворот вектора $\mathbf{P}_0$ в каждом отдельном домене,
еделяется условием $E \cos \vartheta_i = E_{\text{кр}}$, где критическое поле $E_{\text{кр}}$ зависит
емпературы, размеров домена, наличия внутренних механических натя-
ений и электрических полей и т. д.; ϑ_i — угол между направлением
ложенного поля и вектора спонтанной поляризации.

Используя схему, связывающую параметры керамики и монокристалла
8], вводя функцию распределения доменов по значениям критического
я $f(E_{\text{кр}})$ и пренебрегая 90°-вращением [9], мы получаем для доменов,
актеризующихся одинаковым значением $\sigma_{\text{кр}}$, следующую зависимость
E) (кривая поляризации):
$\sigma = 0$

$$P = 0{,}5\, P_0 \int_0^E \left[1 - \left(\frac{E_{\text{кр}}}{E}\right)^2\right] f(E_{\text{кр}})\, dE_{\text{кр}}; \tag{1}$$

$\sigma \neq 0$ (поляризация вдоль оси сжатия)

$$P_1 = 0{,}5 P_0 \left(\frac{\sigma_{\text{кр}}}{\sigma}\right)^2 \int_0^e \left[1 - \left(\frac{E_{\text{кр}}}{e}\right)^2\right] f(E_{\text{кр}})\, dE_{\text{кр}}; \; e = \left(\frac{\sigma_{\text{кр}}}{\sigma}\right) E; \tag{2}$$

и $\sigma \neq 0$ (поляризация в направлении, перпендикулярном оси сжатия)

$$P_2 = 2P - P_1.$$

Как легко видеть из формул (1) и (2), общий вид зависимости $P(E)$
и продольном сжатии сохраняется при изменении масштаба; кривая
E) как бы «растягивается» по горизонтали (вдоль оси E) и «сжимает-
по вертикали. Физически это означает спад поляризации и $\varepsilon_{\text{д}}$ с ростом
вления и смещение максимума $\varepsilon_{\text{д}}$ в сторону сильных полей, т. е. в этом
учае имеется качественное согласие с экспериментальными данными.
и поперечном сжатии поляризация должна возрастать с ростом σ при
бом E, причем наибольших относительных изменений P следует ожи-
ать в более слабых полях. При насыщении кривые поляризации для раз-
чных σ должны идти параллельно.

Как было показано выше, экспериментальные данные в ряде случаев
ют качественно отличные результаты. Эти расхождения, а также яв-
ния, не описываемые теоретически выведенными закономерностями,
жно удовлетворительно объяснить, предположив, что в керамике, бла-
даря наличию внутренних электрических полей и механических натя-
ний, имеется группа доменов, находящихся в состоянии, близком к
устойчивому, и переходящих в новое состояние под влиянием внешних
здействия (поле, давление). После обработки сильным полем часть
будет находиться в метастабильном состоянии и переходить из него
д влиянием продольного сжатия; зависимость $P(\sigma)$ в этом случае бу-
т более резкой. При поперечном сжатии в керамике, не обработанной
льным полем, поворачиваются на 90° как раз те легко ориентируемые
мены, которые переключаются под влиянием сильного поля; поэтому
сле обработки полем зависимость $P(\sigma)$ резко ослабляется. Кроме того,
льные неоднородные механические натяжения, возникающие при сжа-
и, по-видимому, приводят к спаду поляризации и $\varepsilon_{\text{д}}$, усиливая зави-
мость $P(\sigma)$ при продольном сжатии и ослабляя, а в ряде случаев изме-
я ее характер — при поперечном. Дробление доменов приводит к про-
воположным эффектам [10], усиливая в слабых полях $P(\sigma)$ при попе-
чном сжатии и ослабляя эту зависимость в случае продольного сжатия;

этим же, по-видимому, объясняется более резкая зависимость $P(\sigma)$ поперечном сжатии у несколько состарившихся образцов.

Автор выражает глубокую благодарность А. Л. Ходакову за руков ство работой и обсуждение ее результатов, а также В. Д. Комарову изготовление образцов.

Литература

1. Синяков Е. В., Ижак И. А., Докл. АН СССР, 100, 243 (1955).
2. Subbarao E. C., McQuarrie M. C., Buessem W. S., J. Appl. Ph 28, 1194 (1957).
3. Ижак И. А., Диссертация, ХГУ, Харьков, 1956.
4. Ходаков А. Л., Ж. техн. физ., 24, 51 (1956).
5. Boer J., Chem. Weekbl., 59, 137 (1958).
6. Berlincourt D., Jaffe H. Phys. Rev., 111, 143 (1958).
7. Богданов С. В., Вул Б. М., Тимонин А. М., Изв. АН СССР. Се физ., 21, 374 (1957).
8. Холоденко Л. П., Широбоков М. Я., Ж. техн. физ., 27, 929 (19
9. Бородин В. З., Изв. высш. уч. зав., Электромеханика, 2, 140 (1960).
10. Koch W., Z. Naturwissenschaften, 13, 303 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. А. ИСУПОВ, А. И. АГРАНОВСКАЯ и Н. П. ХУЧУА

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФЕРРОНИОБАТА И ФЕРРОТАНТАЛАТА СВИНЦА

В настоящее время известно значительное число сегнетоэлектрических
единений со структурой типа перовскита, образующихся в многокомпонен-
ых оксидных системах [1—4], например, $Pb_3[MgNb_2]O_9$, $Pb_2[ScNb]O_6$,
$_2[MgW]O_6$, $Pb_3[Fe_2W]O_9$. Для таких сегнетоэлектриков характерно
новременное нахождение в октаэдрических положениях двух- и пяти-,
ех- и пяти-, двух- и шести-, трех- и шестивалентных ионов. Разнообра-
е двух- и трехвалентных ионов, для которых возможно размещение в
слородном октаэдре, предоставляет широкие возможности для иссле-
вания влияния различных характеристик ионов (размеры, электронная
ляризуемость, строение электронных оболочек) на сегнетоэлектри-
ское состояние. В связи с этим исследование физических свойств но-
х сегнетоэлектриков представляет значительный интерес. Однако все
и изучены еще мало. В частности, почти не известны свойства соедине-
й Pb_2FeNbO_6 [3] и Pb_2FeTaO_6 [4]. Феррониобат свинца имеет темпера-
ру Кюри, близкую к температуре Кюри титаната бария, и поэтому пред-
авляется интересным сравнение его свойств со свойствами титаната
рия. Феррониобат и ферротанталат свинца из-за большого содержания
леза в октаэдрических положениях должны иметь более или менее
сокую магнитную восприимчивость в сочетании с высокой диэлектри-
ской проницаемостью.

Данная работа посвящена исследованию ряда физических свойств
их двух соединений.

Для изготовления образцов использовались окись железа Fe_2O_3 и
ись свинца PbO марки «чда» и пятиокиси ниобия и тантала, получен-
е окислением металлических ниобия (99,4% Nb) и тантала (99% Ta).
разцы изготавливались по керамической технологии. Предваритель-
й обжиг производился при 750÷800° в течение 3 час. Окончательный
жиг протекал или в воздушной атмосфере, или в атмосфере паров PbO
и 1050—1100° с выдержкой 20÷60 мин. У образцов, которые были
обраны для исследования, потери веса из-за улетучивания PbO не
евышали 1% от веса образца. Открытая пористость спеченных ферро-
обата и ферротанталата свинца не превышала 8÷10%.

Рентгенографическое исследование порошковых образцов в камере
аметром 57,3 мм показало, что исследуемые соединения обладают
руктурой типа перовскита с параметрами решетки (вычисление произво-
лось в предположении, что решетка кубическая) 4,00 Å у феррониоба-
и 4,00 Å у ферротанталата свинца.

Как видно из рис. 1, где представлены температурные зависимости ε
tg δ при частоте 1 kHz в слабых полях, при 110° наблюдается максимум
у феррониобата, а при —25°— у ферротанталата свинца. Эти макси-
мы соответствуют сегнетоэлектрическим фазовым переходам.

Измерение ε феррониобата свинца при частотах 450 и 4500 kHz показало, что температура, при которой наблюдается максимум ε, не зависит от той частоты, при которой производятся измерения. Э Pb_2FeNbO_6 существенно отличается от таких соединений, обладающ сегнетоэлектрическими свойствами, как $Pb_3NiNb_2O_9$ и Pb_3MgN [1,5].

Диэлектрическая поляризация феррониобата и ферротанталата св ца ниже точки Кюри нелинейно зависит от напряженности электрическ поля (рис. 2). При —136° значения спон ной поляризации феррониобата и ферро талата свинца равны 5,3 и 2,4 мкк с полной поляризации — 6,2 и 2,9 мкк с коэрцитивной силы — 10 и 17 kV см$^{-1}$, ответственно.

На кривых $\Delta l/l = f(T)$ при темпера рах, близких к температурам максимумо имеются ясно выраженные перегибы, свя ные с сегнетоэлектрическими фазовыми реходами (рис. 3). При тех же температу имеют место минимумы коэффициента лин ного расширения. Наблюдаемый харак температурной зависимости относительн удлинения указывает на положительный зн спонтанной объемной деформации и, соот ственно, объемной электрострикции об сегнетоэлектриков.

Для исследования пьезоэлектричес свойств феррониобата свинца образцы пр варительно поляризовались сильным пос янным полем с напряженностью 27 kV с в течение 2,5 час. Резонансная и анти

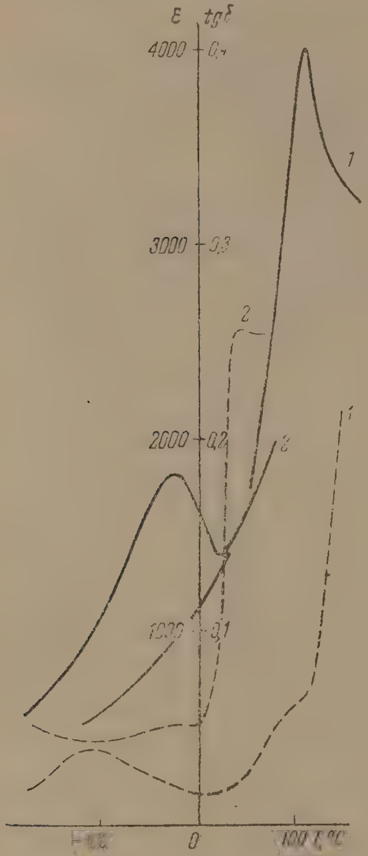


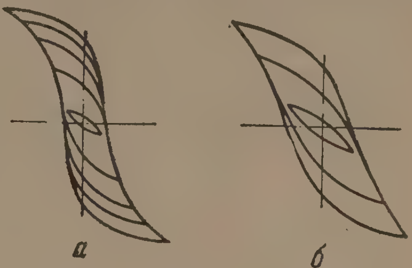
Рис. 1. Температурная зависимость диэлектр ской проницаемости (сплошные кривые) и танге угла потерь (пунктир) феррониобата свинца (ферротанталата свинца (2) при частоте 1 kH

зонансная частоты радиальных колебаний монотонно понижаются нагревании и приближении к точке Кюри, а в точке Кюри прохо через резкий минимум. Пьезомодуль d_{31} при комнатной температуре ра —1,7 ·10^6 ед. CGSE, что почти совпадает со значением пьезомодуля d_3 поликристаллических образцов титаната бария. Вблизи точки Кю пьезомодуль проходит через максимум. Значения пьезоэлектричес характеристик d_{31}/ε и $(d_{31} \cdot E)^2$ феррониобата свинца близки к значени соответствующих характеристик титаната бария.

При комнатной температуре электропроводность феррониобата св ца имеет порядок $10^{-8}\,\Omega^{-1}$см$^{-1}$ и значительно выше электропров ности титаната бария (на 4÷5 порядков). При 212° наблюдается перех от одного линейного участка зависимости $\lg \rho = f(1/T)$ к другому лин ному участку. Энергия активации, подсчитанная для интервала от 20 212°, равна 0,76 eV, для интервала от 212 до 350°— 2,3 eV. Знак тер э. д. с. образцов феррониобата свинца оказался положительным во вс интервале температур от 20 до 350°.

Исходя из величин энергии активации, можно предположить, что п температурах ниже 212° электропроводность примесная, а при более соких температурах преобладает собственная электропроводность.

По-видимому, в области собственной проводимости подвижность д рок больше подвижности электронов. Возможно, что собственная элект водность осуществляется за счет частичного перехода трехвалентх ионов железа в двухвалентное состояние, что влечет за собой диние электронов по ионам железа (зона проводимости) и дырок по ионам слорода (валентная зона). В связи с тем, что для ионов кислорода хактерна плотная упаковка, дырки должны довольно легко переходить



. 2. Петли диэлектрического гистерезиса рониобата свинца при 8,5; 17; 25,5; 29,7 4 kV см$^{-1}$ (*а*) и ферротанталата свинца при 20 и 30 kV см$^{-1}$ (*б*), снятые при —163°

одного иона кислорода к другому. Движению электронов по ионам жеза, находящимся в октаэдрах, препятствуют ионы ниобия, также нахощиеся в октаэдрических положениях. Поэтому подвижность дырок льше подвижности электронов.

Магнитная восприимчивость поликристаллического образца ферро-обата свинца при комнатной температуре оказалась равной $120 \cdot 10^{-6}$.

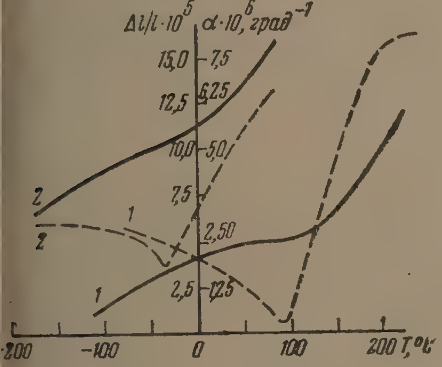


Рис. 3. Температурная зависимость относительного удлинения (сплошные кривые) и коэффициента линейного расширения (пунктир) поликристаллических феррониобата свинца (*1*) и ферротанталата свинца (*2*)

ри повышении температуры магнитная восприимчивость уменьшается. ависимость $1/\chi = f(T)$ в широком интервале температур линейна. В учае парамагнетика при 0°K $1/\chi$ должна быть равна нулю. Как поазала экстраполяция зависимости $1/\chi = f(T)$ для образца феррониоата свинца, $1/\chi$ при 0°K не равна нулю и положительна, что характер для антиферромагнетиков. Однако не удалось исключить возможности рисутствия в образце ферромагнитной или антиферромагнитной приеси. В связи с этим природа высокой магнитной восприимчивости полиристаллических образцов феррониобата свинца осталась неясной.

Если бы феррониобат свинца при комнатной температуре был ферроли антиферромагнетиком, можно было бы ожидать, что приложение ильного магнитного поля вызвало бы изменение диэлектрической проницаемости образца этого соединения. Однако исследование зависимости иэлектрической проницаемости от магнитного поля (магнитное поле одном случае было параллельно электрическому полю, в другом — перендикулярно) показало, что в пределах точности измерений ε не зависит т напряженности магнитного поля вплоть до 30 000 Oe.

Итак, в результате проведенного исследования подтверждено сущетвование соединений Pb_2FeNbO_6 и Pb_2FeTaO_6 со структурой типа певскита, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Спонтанная оляризация поликристаллических образцов этих сегнетоэлектриков,

по-видимому, меньше, чем у титаната бария. Так же как и титанат бар
феррониобат и ферротанталат свинца обладают положительной объ
ной электрострикцией. В отличие от титаната бария, эти соединения
имеют низкотемпературных фазовых переходов (по крайней мере,
—190°). Пьезомодуль d_{31} поликристаллических образцов феррониоб
свинца имеет приблизительно такое же значение, что и у титаната бар
электропроводность значительно превышает электропроводность BaTi
Образцы феррониобата свинца обладают высокой магнитной воспри
чивостью.

В заключение авторы пользуются возможностью выразить благод
ность Г. А. Смоленскому за интерес к работе и обсуждение результат

Литература

1. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Ж. техн. физ., 28,
(1958).
2. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физ
твердого тела, 1, 170 (1959).
3. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Попов С. Н., И
пов В. А., Ж. техн. физ., 28, № 10 (1958).
4. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Исупов В. А., Физ
твердого тела, 1, 990 (1959).
5. Мыльникова И. Е., Боков В. А., Кристаллография, 4, № 3, 433 (19

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. И. АГРАНОВСКАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА

Общие соображения о возможности получения соединений сложного состава со структурой типа перовскита, в которых в одних и тех же подрешетках находятся ионы разной валентности, были высказаны в [1—3]. Там же приведены некоторые варианты общих химических формул, для которых ожидалась возможность образования соединений сложного состава и перечислены ионы, которые могут занимать положения ионов А и В в структуре типа перовскита.

В настоящей статье приводятся результаты синтеза ряда соединений сложного состава и рассматривается механизм реакции образования этих соединений на примере $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ и Pb_2MgWO_6. Первые три соединения являются сегнетоэлектриками [-5], четвертое — антисегнетоэлектриком [5].

Опытные данные

Синтез. В качестве исходных материалов были взяты карбонаты бария, стронция, кальция, калия, окиси висмута и свинца марки «чда», карбонаты натрия, магния, кобальта, двуокись титана, окись лантана, закись никеля, окись цинка, гидрат окиси алюминия и вольфрамовая кислота марки «ч». Пятиокись тантала приготовлялась прокаливанием металлического тантала для электровакуумной промышленности, содержащего 3% ниобия; пятиокись ниобия получалась прокаливанием металлического ниобия, содержащего 99% ниобия и 0,5% тантала. Размер зерен исходного сырья — 5÷3 μ.

Синтез образцов осуществлялся путем реакции в твердой фазе. В табл. 1 приводятся общие химические формулы и перечень синтезированных составов, условия термообработки, диэлектрические характеристики полученных спеков и результаты рентгеновского фазового анализа. Рентгенограммы снимались по методу порошков в камере РПК $\phi=57,3$ мм при использовании CoK_α, отфильтрованного Fe. Закладка пленки асимметричная. Как видно из табл. 1, фазы со структурой типа перовскита были получены для всех изучаемых видов общих химических формул. Для некоторых составов, у которых в октаэдрическое положение одновременно вводились двух- и пятивалентные ионы, а также трех- и пятивалентные ионы, когда $A = Pb^{2+}$, наблюдалось появление фазы со структурой типа пирохлора. В процессе синтеза эти образцы теряли значительное количество окиси свинца за счет испарения. Уменьшить потерю PbO не удавалось даже обжигом в атмосфере паров окиси свинца. Контроль за содержанием PbO осуществлялся взвешиванием образцов до и после обжига*.

---

* В этих случаях оказался более удачным метод выращивания монокристаллов из расплавленной окиси свинца, использованный И. Е. Мыльниковой. Ею получен ряд соединений со структурой типа перовскита, которые не удалось получить путем реакции в твердой фазе [6].

Таблица

Состав по синтезу	Температура обжига, °C		ε при 20° C	tg δ при 20°	a, KX	Структу получен фазы
	предварительного	окончательного				
$[(A_1^{1+})_{1/2}(A_2^{3+})_{1/2}]B^{4+}O_3$						
$Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$	1000	1100			3,88	Перовск
$K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$	1000	1080			3,94	Перовск
$Na_{1/2}La_{1/2}TiO_3$	1100	1230			3,86	Перовск
$K_{1/2}La_{1/2}TiO_3$	1100	1220				Перовск (плох образов
$A^{2+}[(B_1^{2+})_{1/3}(B_2^{5+})_{2/3}]O_3$						
$BaNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	1100(2)	1250(0,5)	22	0,002	4,06	Перовск
$SrNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	1100(2)	1300(1)	21	<0,001	3,98	Перовск
$CaNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	1100(2)	1300(1)	21	<0,001	3,88	Перовск
$BaZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	800(1)	950(1)	—	—	4,06	Перовск
$PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	850(4)	1150(0,5)	Сегнетоэлектрик, θ = —120°		4,02	Перовски + след пирохл
$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	850(4)	1180(0,5)	Сегнетоэлектрик, θ = —12°		4,04	Перовск
$PbNi_{1/3}Ta_{2/3}O_3$	800(2)	1080(1)	19	0,003		Пирохло + NiO + след перовски
$PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$	800(2)	1100(1)	40	0,005		Пирохло + перовс
$PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	800(1)	1100(1)	500	>1		Пирохло + перовс
$PbCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	800(1)	1100(1)	350	>1		Пирохло + след перовски
$PbCu_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	700(1)	900(1)				Пирохл
$A_1^{2+}[(B_1^{3+})_{1/2}(B_2^{5+})_{1/2}]O_3$						
$BaAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	1300(1)	1450(1)	23	0,14		Реакц не про
$BaAl_{1/2}Ta_{1/2}O_3$	1350(1)	1480(1)	90	0,54		
$BaSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	1250(1)	1350(1)	27	0,13	4,10	Перовск
$BaSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$	1250(1)	1500(1)	8	—	4,11	Перовск
$BaYb_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	1300(1)	1500(1)	104	0,0012	4,17	Перовск
$BaYb_{1/2}Ta_{1/2}O_3$	1350(1)	1500(1)	11	—	4,16	Перовск
$BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	1000(2)	1250(1)	—	>0,5	4,07	Перовск
$BaFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$	1000(2)	1250(1)	—	>1	4,07	Перовск
$PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	1000(1)	1120(1)	48	0,02		Пирохл
$PbAl_{1/2}Ta_{1/2}O_3$	1050(1)	1150(1)	51	0,03		Пирохл
$PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	800(2)	1270(1)	Сегнетоэлектрик, θ = 90°		4,07	Перовски + след пирохло
$PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$	800(2)	1270(1)	Сегнетоэлектрик, θ = 26°		4,07	Перовски + след пирохло
$PbYb_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	800(2)	900(2)	Антисегнетоэлектрик, θ = 280°		4,15	Перовски + след пирохло
$PbYb_{1/2}Ta_{1/2}O_3$	800(2)	900(2)	13	0,012	4,13	Перовски +пирох
$PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	800(2)	1150(0,5)	Сегнетоэлектрик, θ = 115°		4,00	Перовск

Таблица 1 (продолжение)

Состав по синтезу	Температура обжига, °С		ε при 20°С	tg δ при 20°	a, KX	Структура полученной фазы
	предварительного	окончательного				
$Fe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$	800(2)	1150(0,5)	Сегнетоэлектрик, θ = —30°		4,00	Перовскит + + следы пирохлора
$Ga_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	800(2)	950(1)	25	0,012		Пирохлор
$[(B_1^{2+})_{1/2}(B_2^{6+})_{1/2}]O_3$						
$Mg_{1/2}W_{1/2}O_3$	1100(1)	1260(1)	—	—	4,045×2	Перовскит (сверхструктура)
$Ni_{1/2}W_{1/2}O_3$	1100(1)	1320(1)	3	0,02	4,01	Перовскит
$Ca_{1/2}W_{1/2}O_3$	700(4)					Перовскит (плохо образован)
$Mg_{1/2}W_{1/2}O_3$	700(4)	1000(1)	Антисегнетоэлектрик, θ = 40°		4,0	Перовскит (искажение? сверхструктура?)
$[(B_1^{3+})_{2/3}(B_2^{6+})_{1/3}]O_3$						
$Fe_{2/3}W_{1/3}O_3$	700(4)	880(1)	Сегнетоэлектрик, θ = —90°		3,97	Перовскит
$[(B_1^{2+})_{1/2}(B_2^{4+})_{1/2}]O_3$						
$Mg_{1/2}Ti_{1/2}O_3$	1350(1)	1500(1)	—	—	3,95	Перовскит

На рентгенограммах соединений сложного состава со структурой типа овскита, кроме линий Ba_2MgWO_6 и Pb_2MgWO_6, не обнаружено ника- линий, указывающих на упорядоченное расположение ионов раз- валентности, находящихся в октаэдрах. В работе [7] при исследо- ии сложных ниобатов и танталатов Ba^{2+} и Sr^{2+} также не было аружено упорядочения.

Таблица 2

Состав	Плотность		
	пикнометрическая		рентгенографическая
	поликристалл	монокристалл	
$PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	8,33	8,55	8,572
$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	7,82	8,12	8,18
$PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	8,39	—	8,54
Pb_2MgWO_6	9,19	—	9,39
$PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$	9,17	—	9,38

Для ряда соединений была определена пикнометрическая плотность к на поликристаллических образцах, так и на монокристаллах, выра- нных И. Е. Мыльниковой. Результаты представлены в табл. 2. Сравне- е пикнометрической плотности с рентгенографической подтверждает, о предполагаемые формулы соединений правильны. Стьюард и Руксби] определили плотность Ba_2CaWO_6 и также получили удовлетворитель- е согласие с теоретической величиной. Ими определены координаты

атомов для этого соединения и показано, что Ca^{2+} и W^{6+} занимают цен
октаэдров.

Результаты химического анализа поликристаллического образц
монокристалла $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ согласуются с предложенной форму
соединения (табл. 3). Анализ монокристалла $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ выпол
Н. Н. Парфеновой.

Таблица 3

Состав	Содержание, вес. %					
	PbO		Nb_2O_5		NiO	
	по расчету	по анализу	по расчету	по анализу	по расчету	по анализу
$PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, керамика	66,29	66,25	26,32	26,46	7,39	7,22
$PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, монокристалл	66,29	64,1	26,32	26,6	7,39	8,2

Поликристаллические образцы для определения пикнометричес
плотности и химического анализа были приготовлены с тремя проме
точными обжигами с последующим перетиранием. После окончательного
жига следов второй фазы в этих образцах не обнаружено.

Механизм образования соединений сложного состава со структурой типа перовскита

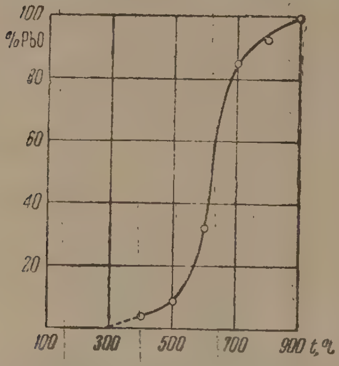
В настоящее время нет никаких сведений о механизме образован
соединений сложного состава со структурой типа перовскита при реакци
в твердой фазе. Поэтому была предпринята попытка исследовать эт
вопрос на примере четырех соединений: $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}$(
$PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ и Pb_2MgWO_6, которые охватывают наиболее интересные варианты сложного введения ионов. Для этой цели был исследован фазовый сост
спеков этих соединений на разных стадиях синтеза. Обжиги проводили
при разных температурах с выдержкой 2 часа при максимальной темп
ратуре, с последующим охлаждением вместе с печью. Закалка образц
от высоких температур приводила к тем же результатам. Рентгеновски
фазовый анализ был проведен также для продуктов обжига некоторы
двухкомпонентных составов. Результаты представлены в табл. 4, из котор
видно, что в случае $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ первая фаза, котор
появляется в ходе реакций в твердом состоянии, имеет структуру ти
пирохлора. По мере увеличения температуры обжига становится заметны
появление фазы со структурой типа перовскита, концентрация котор
возрастает. Одновременно линии на рентгенограммах, соответствующ
фазе со структурой пирохлора, ослабляются и наконец исчезают. Наб
линий на рентгенограммах спеков на 700÷800°, соответствующий фа
со структурой типа пирохлора, сходен с набором линий на рентгенограм
пирониобата свинца [9]. При более высоких температурах обжига э
фаза дает рентгенограмму, более сходную с рентгенограммой пирониоба
кадмия [10].

В спеке магний-вольфрамата свинца при обжиге на 500° образуе
ся фаза, рентгенограмма которой похожа на рентгенограмму PbWO
имеющего структуру шеелита [12]. Но продукт реакции получается пл
хо закристаллизованным, и этот вывод нельзя еще считать окончательны

В случае ферровольфрамата свинца на первых стадиях также возн
кает фаза, структура которой похожа на структуру типа пирохлор
Пока не ясно, каков может быть состав этой фазы. Можно предположит
что химический состав этой фазы имеет вид $Pb_2Fe_{2/3}W_{4/3}O_7$, но это пре
положение еще не проверено.

Состав	500°C	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1150°	1180°	1200°
$Pb_3NiNb_2O_9$	Смесь окислов	Пирохлор + +PbO +NiO	Пирохлор + + NiO	Пирохлор + + NiO	Пирохлор + +перовскит	Перовскит+ + пирохлор	Перовскит + + следы пирохлора	Перовскит + очень слабые следы пирохлора		—
$3PbO \cdot NiO$	—	—	Смесь PbO и NiO		—	—	—	—	—	—
$NiO \cdot Nb_2O_5$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Колумбит
$3PbO \cdot Nb_2O_5$	—	Фаза X	Пирохлор ромбич.	Пирохлор псевдотетраэдр.		—	—	—	—	—
$2PbO \cdot Nb_2O_5$	—	Фаза X	Пирохлор (ромбоэдрический), $a = 10,675 Å$, $\alpha = 88°44'$							
Pb_2FeNbO_6	Смесь окислов	Пирохлор + ?		Пирохлор + + перовскит	Перовскит					Перовскит+ + ?
$2PbO \cdot Fe_2O_3$	—	Смесь окислов	Перовскит	Перовскит	Плавится с разлож. при 920° [11]		—	—	—	—
$Fe_2O_3 \cdot Nb_2O_5$	—	—	—	—	Смесь окислов	—	—	—	—	Колумбит
Pb_2MgWO_6	Шеелит + ?	Перовскит + следы шеелита		Перовскит + ?	Перовскит		—	—	—	—
$PbO \cdot WO_3$	—	—	Шеелит		Шеелит [12]		—	—	—	—
$Pb_3F_2WO_9$	Пирохлор + + ?	Пирохлор + перовскит		Перовскит + + следы пирохлора	Перовскит	Плавится с разлож.	—	—	—	—

Образование ниобатов свинца также проходит через ряд промежуто ных стадий, что можно видеть на примере $3PbO \cdot Nb_2O_5$ и $2PbO \cdot Nb_2O$ При обжиге при 600° смесей $3PbO + Nb_2O_5$ и $2PbO + Nb_2O_5$ образует одинаковая, но неизвестная пока фаза, названная нами фазой X. Пр обжиге при 700° тот и другой состав дают рентгенограмму, совпадающу с рентгенограммой пирониобата свинца структурой типа пирохлора [9]. Дальне ший нагрев не меняет вида рентгенограмм спека $2PbO + Nb_2O_5$. Для спека $3PbO$ $+ Nb_2O_5$ рентгенограмма, соответствующа соединению $3PbO \cdot Nb_2O_5$ получается лип после обжига при 800°.



Содержание связанной PbO в спеках $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ в зависимости от температуры обжига

Кроме рентгеновского фазового анализ был выполнен химический фазовый анали При этом удалось проследить за содержание связанной окиси свинца в спеках $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}$ в зависимости от температуры обжига пр 2-часовой выдержке. Результаты предста лены на рисунке. Свободная окись свин извлекалась 5-минутной обработкой уксу ной кислотой (1 : 5), которая не растворяе NiO и Nb_2O_5, и осаждалась в виде сульфата Окончательно синтезированный $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}$ при такой обработке терял в весе ~0,5%. Из рисунка видно, что инте сивное связывание окиси свинца имеет место при температурах 600—700 Увеличение времени выдержки при этих температурах до 10 часов н приводит к увеличению содержания связанной PbO. Для спеков, полученных при 600°, свободная PbO обнаруживается также рентгенографически. Таким образом, видно, что результаты химического фазового анализа не противоречат рентгенографическим данным.

Выводы

1. Синтезированы соединения сложного состава с химическим формулами: $[(A_1^{1+})_{1/2}(A_2^{3+})_{1/2}]B^{4+}O_3$, $A^{2+}[(B_1^{2+})_{1/3}(B_2^{5+})_{2/3}]O_3$, $A_1^{2+}[(B_1^{3+})_{1/2} \times$ $\times (B_2^{5+})_{1/2}]O_3$, $A_1^{2+}[(B_1^{2+})_{1/2}(B_2^{6+})_{1/2}]O_3$, $A_1^{2+}[(B_1^{3+})_{2/3}(B_2^{6+})_{1/3}]O_3$, $A_1^{3+}[(B_1^{2+})_{1/2} \times$ $\times (B_2^{4+})_{1/2}]O_3$.

2. Рентгеноструктурное исследование показало, что для всех варианто общих химических формул могут быть получены соединения со структу рой типа перовскита.

3. Определены параметры решетки и показано, что за исключением соединений составов Ba_2MgWO_6 и Pb_2MgWO_6 упорядочения ионов в подрешетках не наблюдается, т. е. на дебаеграммах сверхструктурные линии отсутствуют.

4. Исследован механизм образования $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$, Pb_2MgWO_6. Установлено, что в случае трех первых составов вначале образуется фаза со структурой типа пирохлора, а затем фаза со структурой типа перовскита. Для многих соединений свинца не удается довести реакцию в твердой фазе до конца и получить соответствующие перовскиты.

В случае Pb_2MgWO_6 вначале, по-видимому, появляется фаза со структурой типа шеелита.

5. При синтезе ниобатов $3PbO \cdot Nb_2O_5$ и $2PbO \cdot Nb_2O_5$ также наблюдается образование промежуточных соединений.

В заключение приношу глубокую благодарность Г. А. Смоленскому за постоянное внимание к работе.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Литература

1. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Изучение возможности использования редкоземельных окислов для изготовления радиотехнических изделий. Отчет Института химии силикатов АН СССР, 1954.
2. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Ж. техн. физ., 28, № 7, 1491 (1958).
3. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Физика твердого тела, 1, № 10, 1562 (1959).
4. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Попов С. Н., Исупов В. А., Ж. техн. физ., 28, № 10, 2152 (1958).
5. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Исупов В. А., Физика твердого тела, 1, 999 (1959).
6. Мыльникова И. Е., Боков В. А., Тезисы доклада на III Совещании по сегнетоэлектричеству, М., январь 1960 г.
7. Galasso F., Katz L., Ward R., J. Amer. Chem. Soc., 81, 820 (1959).
8. Steward S. G., Rooksby H. P., Acta Crystallogr., 4, 503 (1951).
9. Roth R. S., J. Res. Nat. Bur. Stand., 62, № 1, 27 (1959).
0 Bystroem A., Arkiv Kemi, Mineral., Geol., 18A, № 21 (1944).
1 Cocco A., Ann. Chimica, 45, 737 (1955).
2 Михеев В. И., Рентгенографический определитель минералов.— Гос. издат геол. и охр. недр, М., 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1

П. С. МИХАЙЛОВ и Б. А. РОТЕНБЕРГ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТОВ И ТАНТАЛАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

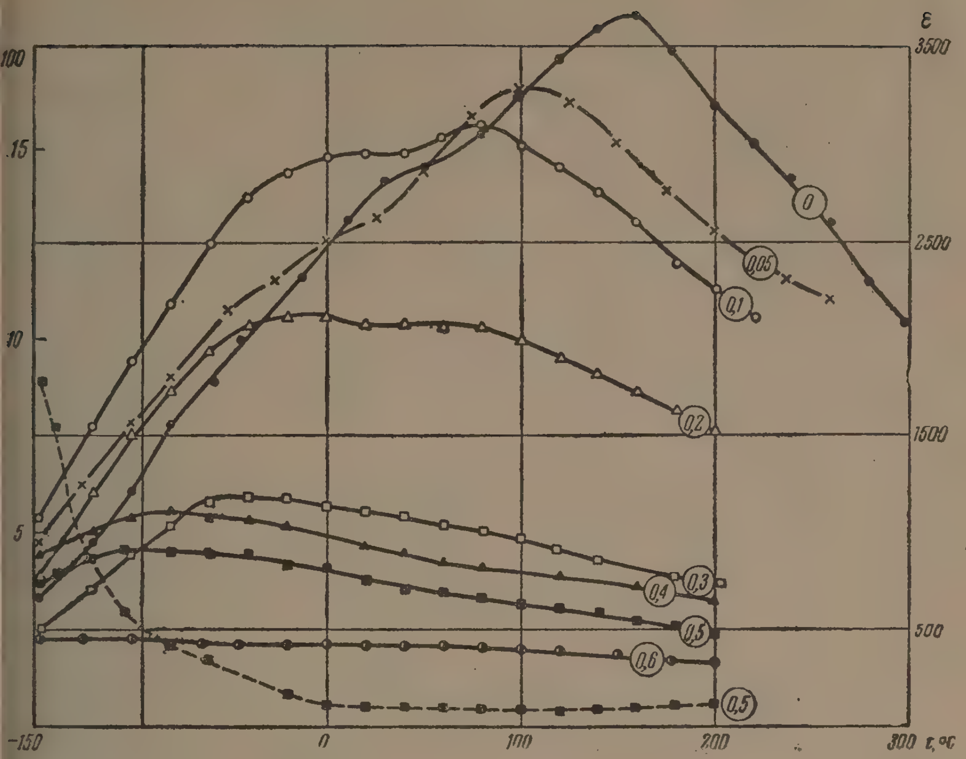
Исследования свойств метаниобата свинца и двухкомпонентных т
дых растворов ниобатов щелочноземельных металлов при замене нио
на тантал [1,2] показали, что увеличение содержания тантала приво
к ослаблению сегнетоэлектрических свойств и к появлению рел
сационных свойств. Представляло интерес выяснить подобные законом
ности у трехкомпонентных твердых растворов (Pb, Ba, Sr) Nb_2O_6 и (
Ba, Ca) Nb_2O_6 [3] при замене ниобия на тантал.

Для исследования были выбраны составы ($Pb_{0,5}Ba_{0,1}Sr_{0,4}$) (Nb_{1-x},Ta_x)
(обозначаемый ниже для краткости НБСТ) и ($Pb_{0,6}Ba_{0,2}Ca_{0,2}$) (Nb_{1-x}, Ta_x)
(НБКТ). Образцы указанных составов приготовлялись из карбона
бария, стронция и кальция и окиси свинца марки «ч» и пятиоки
ниобия и тантала, полученных окислением металлических Nb и
с содержанием примесей не более 1%. Синтез образцов проводился
обычной керамической технологии, причем образцы с большим содер
нием тантала обжигались в защитной атмосфере. Исследованию подв
гались только спеченные образцы; качество спекания проверялось пу
измерения диэлектрических потерь до и после увлажнения. Измерен
емкости и tg δ образцов проводились мостовым методом на 1 и 100 k

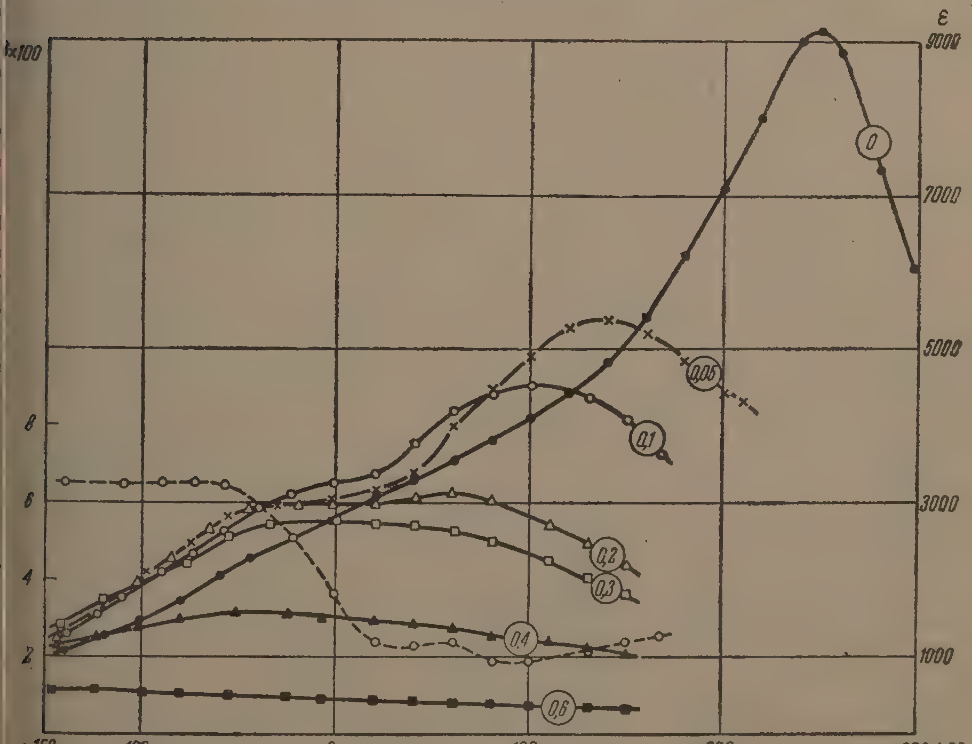
На рис. 1 и 2 представлены кривые зависимости диэлектричес
проницаемости от температуры для систем НБСТ и НБКТ при $f = 1000$
Видно, что составы с содержанием Та до 10 мол. % имеют ясно
раженный максимум диэлектрической проницаемости; у составов с $x=$
появляется второй максимум на кривой $\varepsilon = f(t)$. При дальнейшем у
личении содержания тантала первый максимум пропадает, зато вто
максимум становится более ярко выраженным. Для составов с $x \geqslant$
кривые $\varepsilon = f(t)$ имеют вид, характерный для материалов с релаксаци
ной поляризацией [4]. Все составы характеризуются возрастанием
электрических потерь при отрицательных температурах, что свойстве
твердым растворам $PbNb_2O_6$ с метаниобатами щелочноземельных мет
лов [3]. Измерения зависимости диэлектрической проницаемости от т
пературы при частоте 100 kHz показали, что у этих составов действите
но наблюдаются явления релаксационного характера. При повышен
частоты максимум ε сдвигается в сторону положительных температу
На рис. 3 изображена зависимость температуры максимума диэлект
ческой проницаемости θ_m при разных частотах от концентрации ионов т
тала. Видно, что у составов с $x \leqslant 0,3$ температура максимума ε неско
ко смещается при изменении частоты, причем это смещение увели
вается с увеличением содержания Та. Температура второго максиму
ε сильно зависит от частоты, причем смещение θ_m мало меняется при у
личении содержания Та.

Поскольку исследованные составы являются, вообще говоря, сло
ными многокомпонентными системами, не исключена возможность
разования фазы со структурой, отличающейся от известной структу
твердых растворов (Pb, Ba, Sr) Nb_2O_6 [5].

Рентгеновский фазовый анализ, проведенный по нашей прос
В. Г. Прохватиловым, показал, что ($Pb_{0,5}, Ba_{0,1}, Sr_{0,4}$) Nb_2O_6



с. 1. Зависимость ε (сплошные линии) и tg δ (пунктир; $x = 0{,}5$) от температуры и частоте 1 kHz для составов НБСТ. Цифры у кривых указывают относительное содержание танталата



с. 2. Зависимость ε (сплошные линии) и tg δ (пунктир; $x = 0{,}1$) от температуры и частоте 1 kHz для составов НБКТ. Цифры у кривых указывают относительное содержание танталата

$(Pb_{0,6}, Ba_{0,2}, Ca_{0,2})\ Nb_2O_6$ изоструктурны с $(Pb_{0,5}, Ba_{0,1}, Sr_{0,4})\ Ta_2O_6$ и (Pb $Ba_{0,2}, Ca_{0,2})\ Ta_2O_6$ и имеют структуру орторомбического метаниобата свин Вследствие этого, а также ввиду равенства ионных радиусов Nb^{5+} и Ta^{5+} оказалось возможным с полной достоверностью определить, являются изученные составы твердыми растворами или гетерогенными смеся соответствующих ниобатов и танталатов. Фазы с другой структур которая могла бы быть ответственной за возникновение релаксацион свойств, не было обнаружено.

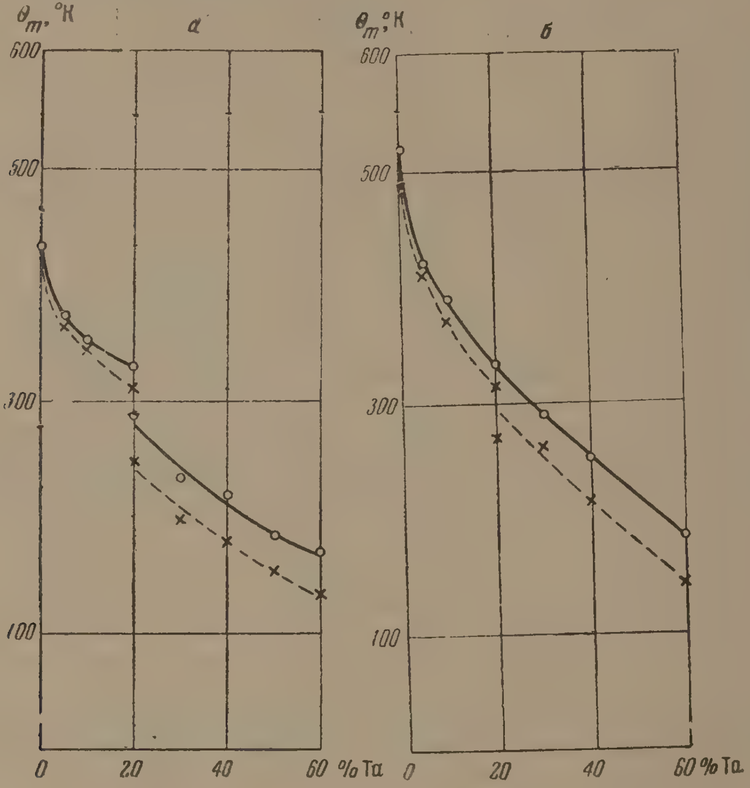


Рис. 3. Зависимость θ_m от концентрации танталата для систем НБСТ (*а*) и НБКТ (*б*) при $f = 1$ kHz (пунктир) и $f = 100$ kHz (сплошные линии)

При температуре жидкого азота у составов с выраженными релакса ционными свойствами гистерезисные петли обнаружены не были. Следу ет отметить, что гистерезисные петли при этой температуре не были об наружены и у составов с $x \leqslant 0,3$, у которых при комнатной температур они наблюдались; правда, это может быть вызвано значительным возра станием коэрцитивного поля при низких температурах.

Таким образом, увеличение содержания тантала в трехкомпонент ных твердых растворах метаниобатов свинца и щелочноземельных метал лов приводит вначале к ослаблению сегнетоэлектрических свойств, затем к появлению релаксационных свойств. При содержании танталат менее 20 мол. %, наблюдаются те и другие свойства.

Литература

1. Frankombe M. H., Lewis B., Acta Crystallogr., 2, 696 (1958).
2. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физик твердого тела, 1, 992 (1959).
3. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физик твердого тела, 1, 442 (1959).
4. Сканави Г. И., Ксендзов Я. М., Тригубенко В. А., Прохва тилов В. Г., Ж. эксперим. и теор. физ., 33, 320 (1957).
5. Исмаилзаде И. Г., Кристаллография, 4, 658 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Н. А. АНДРЕЕВА, О. А. ГРУШЕВСКАЯ и В. И. ЖУКОВСКИЙ

НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ О ПУТЯХ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ СО СГЛАЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТЬЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Задача получения радиокерамических материалов с большой диэлек- ческой проницаемостью, мало зависящей от температуры, предста- ет значительные трудности. Дело в том, что в многочисленных двой- и сложных системах, обладающих сегнетоэлектрическими свойства- обычно в широких пределах концентраций образуются твердые рас- ры типа замещения.

В связи с этим решить задачу сглаживания температурной зависимо- диэлектрической проницаемости материала путем смешения несколь- сегнетоэлектриков с различными положениями точек Кюри до сих не удавалось. В настоящее время известны лишь немногие работы, вященные материалам с малой зависимостью диэлектрической прони- мости от температуры.

В большинстве случаев для разработки таких материалов в качестве овы был принят титанат бария, в который вводилось некоторое ко- чество добавок типа $Bi_2O_3 + TiO_2$, $Bi_2O_3 + SnO_2$ и др. При введении итанат бария $Bi_4Ti_3O_{12}$ удалось получить рецептуры материалов, име- щих диэлектрическую проницаемость около 2000, при сравнительно бой зависимости $\varepsilon = f(t)$ в интервале положительных температур. области отрицательных температур диэлектрическая проницаемость зко падает. Никакого объяснения отмеченных явлений в работах [1—3] приводится.

Сканави и др. были получены материалы с благоприятной темпера- рной зависимостью диэлектрической проницаемости на основе строн- й-висмутовых титанатов [4]. Высокое значение диэлектрической про- цаемости авторы объясняют релаксационным характером поляризации указывают, что подобными свойствами может обладать и титанат бария и введении определенного количества окиси висмута и двуокиси тита- . Смоленский и др. [5] обнаружили, что указанные материалы облада- не только релаксационными, но и сегнетоэлектрическими свойствами.

Руководствуясь изложенным, с целью сглаживания температурной висимости диэлектрической проницаемости мы решили подобрать наи- лее рациональную добавку к $BaTiO_3$, используя окислы висмута, ти- на и циркония в различных соотношениях и комбинациях. Наиболее дробно была исследована система $BaTiO_3$—$Bi_4Ti_3O_{12}$.

В качестве исходного сырья использовались: спек титаната бария, иготовленный по обычной технологии, окись висмута и конденсатор- ая двуокись титана. Шихта готовилась смешением указанных компо- нтов в вибрационной мельнице в течение двух часов. Измерения про- дились на спекшихся образцах.

Емкость и tgδ определялись мостовым методом на частоте 1 kHz, в ряде случаев также при других частотах. На рис. 1 приведены тем- ературные зависимости диэлектрической проницаемости некоторых бразцов. Видно, что указанная добавка сильно сглаживает температур-

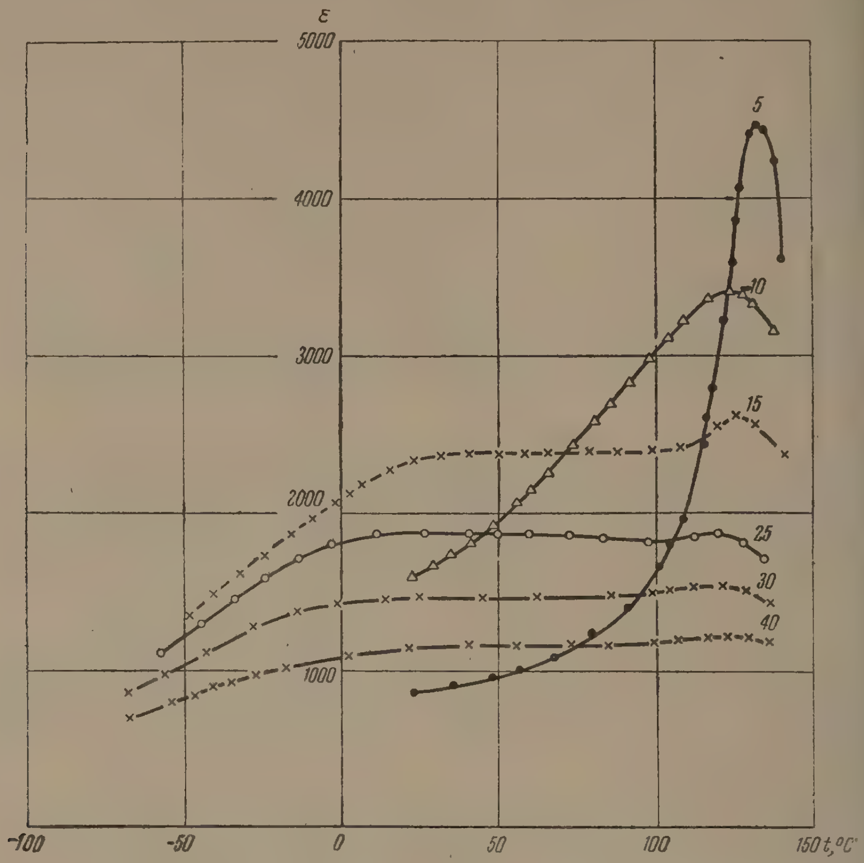


Рис. 1. Зависимость ε от температуры для образцов системы $BaTiO_3$ — $Bi_4Ti_3O_{12}$. Цифры на кривых указывают содержание $Bi_4Ti_3O_{12}$ в вес. %

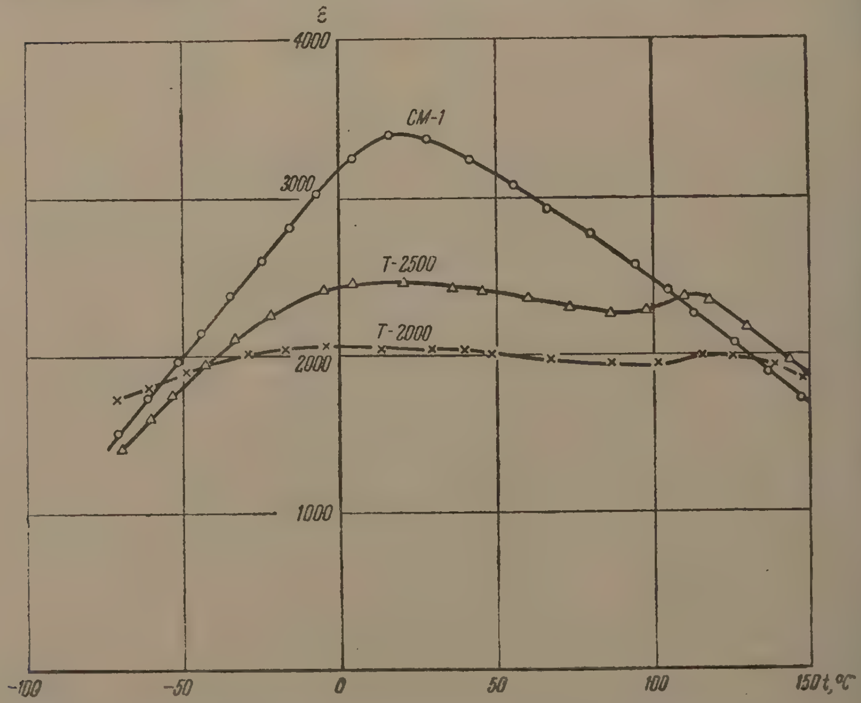


Рис. 2. Зависимость ε от температуры для некоторых материалов

зависимость диэлектрической проницаемости материала, но не вли- на положение максимума (точка Кюри), характерного для титаната ия.

ачественно такие же явления наблюдаются на образцах системы iO$_3$— Bi$_2$O$_3$— ZrO$_2$. На рис. 2 приводятся температурные зависи- и диэлектрической проницаемости для трех материалов. Состав 00 получен на основе системы BaTiO$_3$— Bi$_2$O$_3$— TiO$_2$, Т-2000 — на

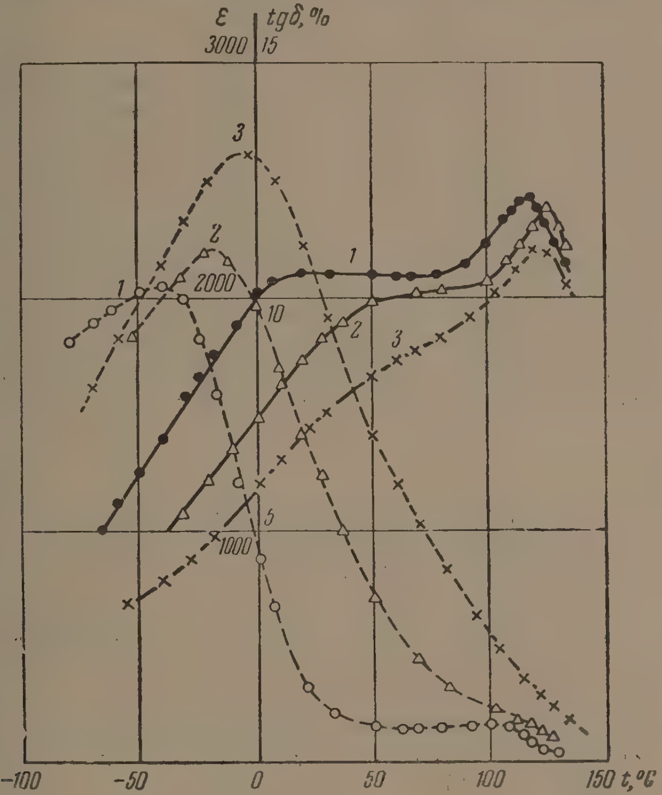


Рис. 3. Зависимость ε (сплошные линии) и tg δ (пунктир) от температуры при разных частотах для состава 85% BaTiO$_3$—15% Bi$_4$Ti$_3$O$_{12}$: *1* — 10^3 Hz; *2* — 10^5 Hz; *3* — 10^6 Hz

ове BaTiO$_3$— Bi$_2$O$_3$— ZrO$_2$. Для сравнения приводится зависимость $f(t)$ для технического материала СМ-1. Следует отметить, что новые ериалы имеют относительно высокую электрическую прочность (бо- 8 kV мм$^{-1}$ мм в неоднородном поле) и низкую температуру спекания 0—1250°).

На рис. 3 приведены данные температурной и частотной зависимости tg δ для одного из образцов системы BaTiO$_3$— Bi$_4$Ti$_3$O$_{12}$. У образца людается изменение величины и температурного положения макси- а tg δ с частотой, что доказывает наличие релаксационных свойств. ругой стороны, имеют место характерные для сегнетоэлектриков мак- ум диэлектрической проницаемости при $t \approx 120°$, положение которо- практически не меняется с частотой, и диэлектрический гистерезис. температурах выше 120° петли гистерезиса исчезают. На кривой за- имости ε от температуры имеется два максимума. Видно, что первый котемпературный максимум носит релаксационный, а второй — сег- оэлектрический характер. Приведенные данные согласуются также с ературной зависимостью tgδ при разных частотах. На кривой

$\mathrm{tg}\delta = f(t)$ при частоте 10^3 Hz наблюдается релаксационный максим при —40°, а также характерная для сегнетоэлектриков зависимость вбл точки Кюри. С повышением частоты релаксационный максимум смещае в сторону более высоких температур, а перегиб кривой в области то Кюри сглаживается. Качественно характер явлений сохраняется и другие соотношениях компонентов в системе $BaTiO_3—xBi_2O_3—(1—x)Ti$

Данные рентгеновского анализа, выполненного В. Г. Прохватилов и Е. И. Гиндиным, показали, что у составов систем $BaTiO_3— Bi_2O$ — TiO_2 и $BaTiO_3— Bi_2O_3— ZrO_2$ имеет место фаза со структурой титан бария с несколько измененными параметрами решетки и вторая фаза, торая, как надо полагать, и является ответственной за релаксацион свойства материала. Следует подчеркнуть, что рентгеновский анализ не наружил наличия твердых растворов в исследованных системах. Очев но, образование их может иметь место только в очень малых преде концентраций.

На основании изложенного можно утверждать, что в материалах с тем $BaTiO_3— Bi_2O_3— TiO_2$ и $BaTiO_3— Bi_2O_3— ZrO_2$ существуют сег тоэлектрическая и релаксационная фазы. Состав последней пока не ус новлен. Полученные данные не подтверждают выводов [4] об отсутст сегнетоэлектрических свойств в материалах с содержанием $Bi_2O_3 \cdot 2T$ более 15 мол.% Авторы [4] проводили исследования при температу до 100° и поэтому не обнаружили максимума ε, характерного для BaTi

Выводы

1. На основе систем $BaTiO_3— Bi_2O_3— TiO_2$ и $BaTiO_3— Bi_2O_3— Z$ могут быть получены рецептуры материалов со сглаженной зависимост диэлектрической проницаемости от температуры.
2. Рентгеновским анализом установлено, что в материалах указанн систем наблюдаются титанат бария с измененными параметрами реше (не четко кубический) и вторая фаза.
3. Сглаженная температурная зависимость диэлектрической про цаемости обеспечивается наличием в материале двух фаз (сегнетоэле рической и релаксационной), не образующих твердых растворов в ши ких пределах концентраций.
4. На ряде образцов системы обнаружено наличие двух максимум диэлектрической проницаемости. Высказано предположение, что низ температурный максимум носит релаксационный, а высокотемперату ный — сегнетоэлектрический характер.

Литература

1. Coffeen W. W., J. Am. Cer. Soc., 39, 154 (1956).
2. Coffeen W. W., J. Am. Cer. Soc., 37, 480 (1954).
3. Popper P., Ruddlesden S. N., Ingles T. A., Trans. Brit. Cer. S 56, 356 (1957).
4. Сканави Г. И., Ксендзов Я. М., Тригубенко В. А., Прох тилов В. Г., Ж. эксперим. и теор. физ., 33, 320 (1957).
5. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физ твердого тела, 1, 992 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. М. НЕКРАСОВ и Ю. М. ПОПЛАВКО

ВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ТРОЙНОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $Ba(Ti, Zr, Sn)O_3$

егнетоэлектрические твердые растворы $Ba(Ti, Zr)O_3$ и $Ba(Ti, Sn)O_3$ ставляют значительный практический интерес как материалы для нейных керамических конденсаторов. Свойства этих твердых рас- ов подробно изучались в работах [1—7]. Установлено, что при уве- нии концентрации вторых компонентов (цирконата или станната ия) повышается «сегнетоэлектрическая мягкость», т. е. возрастает ектрическая проницаемость и зависимость ее от величины напряжен- и переменного или постоянного электрического поля. Точка Кюри х твердых растворов снижается, а температуры переходов из тетра- льной симметрии в орторомбическую и из орторомбической в ромбо- ическую повышаются, пока все три перехода не совпадут. При содер- ии цирконата бария более 18% или станната более 12% структура яется уже ромбоэдрической. При этом подвижность доменов [8] и нтационная поляризация [3] значительно возрастают, а следователь- нелинейность увеличивается.

В твердых растворах $Ba(Ti,Sn)O_3$ ромбоэдрическая структура по- яется при температурах ниже комнатной, а в $Ba (Ti, Zr)O_3$ при более окой температуре, что является преимуществом последней системы. о же время твердые растворы $Ba(Ti, Sn)O_3$ обладают большей «мяг- тью», реверсивная нелинейность в них достигает $N_p=1{,}3$ см kV^{-1}, сравнению с $N_p = -0{,}5$ см kV^{-1} для $Ba(Ti,Zr)O_3$.

Для определенных составов твердых растворов $Ba(Ti,Zr,Sn)O_3$ мо- получить ромбоэдрическую фазу при температурах, значительно вышающих комнатную, и сочетать большую нелинейность со сравни- ьно небольшим значением диэлектрических потерь.

Керамические образцы твердых растворов $Ba(Ti,Zr,Sn)O_3$ различного тава приготовлялись в виде таблеток диаметром 10÷25 мм и толщи- 0,5÷2 мм по обычной технологии из карбоната бария и окислов ана, циркония и олова марки «ч». Титанат, цирконат и станнат бария тезировались предварительно при температуре 1200°. Окончательный киг проводился в силитовой печи при температурах 1400÷1430° до учения минимальной пористости. Химический анализ показал хоро- е соответствие истинного состава образцов расчетному.

Мы исследовали диэлектрические свойства твердых растворов Ba(Ti, Sn)O_3 различных составов, отмеченных точками на концентрационном еугольнике (рис. 1, *а*). Температурные зависимости диэлектрической оницаемости и тангенса угла потерь измерялись на мостике «Tesla» куметре. Различные концентрации цирконата и станната влияют на пературное смещение фазовых переходов аддитивно (рис. 1, *б*). Вблизи ияния фазовых переходов разрешить максимумы диэлектрической оницаемости не удалось, так что изменение структуры в зависимости температуры и концентрации компонентов изображено на рисунке 1,*б* иближенно. Слияние фазовых переходов характеризуется на рис. 1, *б* остранственной линией пересечения трех поверхностей. Проекция ой линии на плоскость концентрационного треугольника дает возмож- сть ориентироваться в выборе различных составов. Твердые растворы лизи линии слияния фазовых переходов обладают значительной нели- йностью, причем диэлектрические потери сравнительно невелики.

Для ряда твердых растворов проводилось исследование диэле
ческой проницаемости и тангенса угла потерь от величины напряже
сти постоянного и переменного поля. Полученное семейство кри

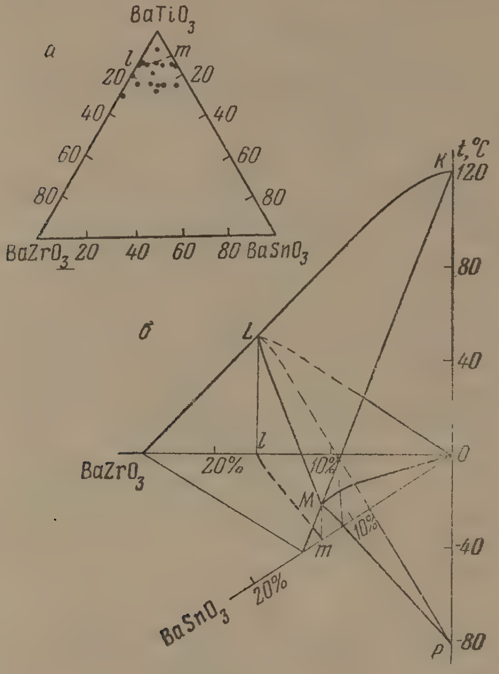


Рис. 1

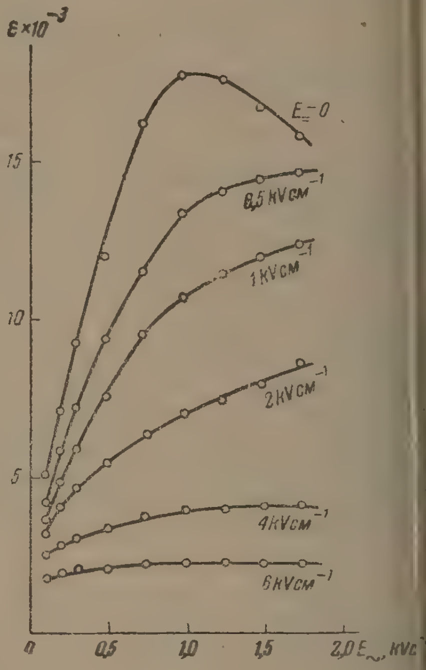


Рис. 2

Рис. 1. *а* — Концентрационный треугольник Ba(Ti, Zr, Sn)O$_3$. Точками отмеч
исследованные составы, пунктирной линией — составы, в которых фазовые перех
совпадают. *б* — Зависимость температуры фазовых переходов от концентрации
понентов системы Ba(Ti, Zr,Sn)O$_3$. Горизонтальная плоскость представляет часть
центрационного треугольника. *KLM* — поверхность, разграничивающая кубичес
и тетрагональную структуру, ниже линии *LM* — кубическую и ромбоэдрическую ст
туры; *OLM* — граничная поверхность тетрагональной и орторомбической структу
PLM — граничная поверхность орторомбической и ромбоэдрической структ
Эти три поверхности пересекаются по линии *LM*, проекция ее *lm* на концентрацион
треугольник характеризует составы, при которых фазовые переходы сливаютс

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости состава Ba(Ti$_{0,85}$ Zr$_{0,73}$ Sn$_{0,0}$
от напряженности переменного поля при разных значениях постоянного поля

(рис. 2) характеризует как эффективную, так и реверсивную нелинейнос
Так как качество нелинейного конденсатора зависит не только от
версивной нелинейности $N_p = \frac{1}{\varepsilon} \cdot d\varepsilon/dE_=$, но и от диэлектрических
терь, то представляется удобным характеризовать его коэффициент
$K = |N_p|_{\text{макс}}/\text{tg}\,\delta$.

Из исследованных нами твердых растворов наибольшее значен
$K = 12$ имеет состав Ba (Ti$_{0,85}$, Zr$_{0,11}$, Sn$_{0,04}$)O$_3$, для которого $N_p = 0{,}9$ см
при $\varepsilon_{\text{макс}}/\varepsilon_{\text{мин}} = 20$, tg δ равен 0,03 в слабых полях и 0,15 в максиму

Литература

1. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Ж. техн. физ., **24**, 1375 (1954).
2. Смоленский Г. А., Тарутин К. П., Грудцин Н. П., Ж. техн. ф
24, 1584 (1954).
3. Боков В. А., Ж. техн. физ., **27**, 1785 (1957).
4. Боков В. А., Ж. техн. физ., 28, 77 (1958); Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 382 (19
5. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Ж. техн. физ., **26**, 310 (1956)
6. Синяков Е. В., Стафийчук Е. А., Синегубова Л. С., Ж. экспе
и теор. физ., **21**, 1936 (1951).
7. Вербицкая Т. Н., Докл. АН СССР, **100**, 29 (1955).
8. Merz W., Phys. Rev., **95**, 690 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Т. Н. ВЕРБИЦКАЯ, Л. М. АЛЕКСАНДРОВА и Л. С. СИНИЦИНА

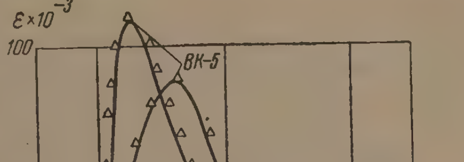
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ СООБЩЕНИЕ О СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ 80000 ÷ 100000

При создании сегнетокерамики с резко выраженными нелинейными
йствами нами был получен ряд материалов, диэлектрическая проница-
ость которых в максимуме $\varepsilon_{\text{макс}}$ при небольшом, но вполне опреде-
нном значении напряженности электрического поля $E_{\text{макс}}$ принимает
нь высокие значения [1, 2].

Развитие этих исследований позволило разработать новый материал,
ванный ВК-5, с более высокими значениями $\varepsilon_{\text{макс}} = (80\,000 \div 100\,000)$,
у всех известных до последнего
мени керамических сегнетоэлек-
иков.

Ниже приводится сопоставление
ювных характеристик нелинейной
нетокерамики ($\varepsilon_{\text{нач}}$, $\varepsilon_{\text{макс}}$ и $E_{\text{макс}}$),
меренных при комнатной темпера-
ре, с аналогичными характеристи-
ми титаната бария. Начальное зна-
ние диэлектрической проницаемости
ч и температура Кюри определя-
сь в слабом поле при напряжен-
сти 5 V мм$^{-1}$.

При изучении температурной за-
симости диэлектрической проница-
ости в слабом поле было установ-
но, что кривые $\varepsilon_{\text{нач}} = f(t°)$ для
ех трех материалов ВК-1, ВК-2
ВК-5 мало отличаются друг от дру-
. В то же время по основной ха-
ктеристике $\varepsilon = f(E_{\sim})$, определяю-
ей нелинейность, материалы весьма значительно различаются между
бой. Из рис. 1 видно, что степень нелинейности заметно возрастает
и последовательном переходе от титаната бария к материалам ВК-1,
-2 и ВК-5. Так как начальные значения диэлектрических проницаемо-
ей трех последних материалов почти одинаковы, то коэффициент нели-
йности $K_{\sim}$, равный отношению $\varepsilon_{\text{макс}}$ к $\varepsilon_{\text{нач}}$, в основном зависит от
личины диэлектрической проницаемости в максимуме. Для материала
-5 коэффициент нелинейности $K_{\sim} = 40 \div 50$.



с. 1. Зависимость $\varepsilon = f(E_{\sim})$ для образ-
в BaTiO$_3$, ВК-1, ВК-2 и ВК-5 при ком-
натной температуре

Высокие нелинейные свойства материал ВК-5 обнаруживает в широ-
м интервале температур. При снижении температуры от комнатной до

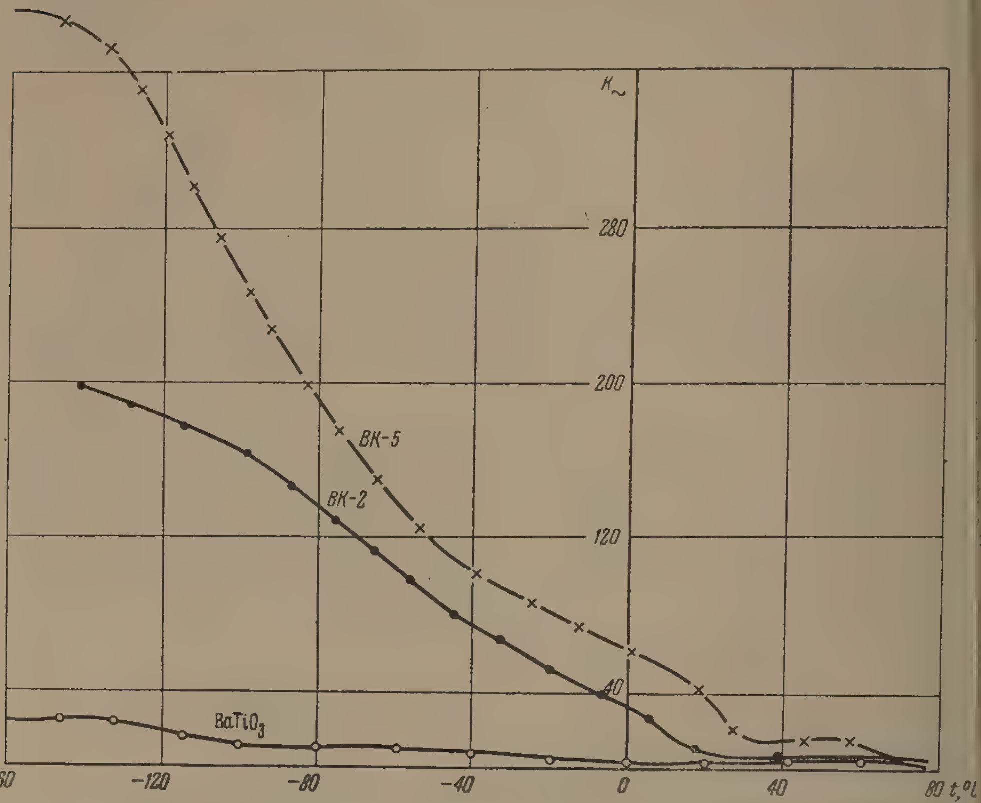


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента нелинейности $BaTiO_3$, ВК-2 и ВК-

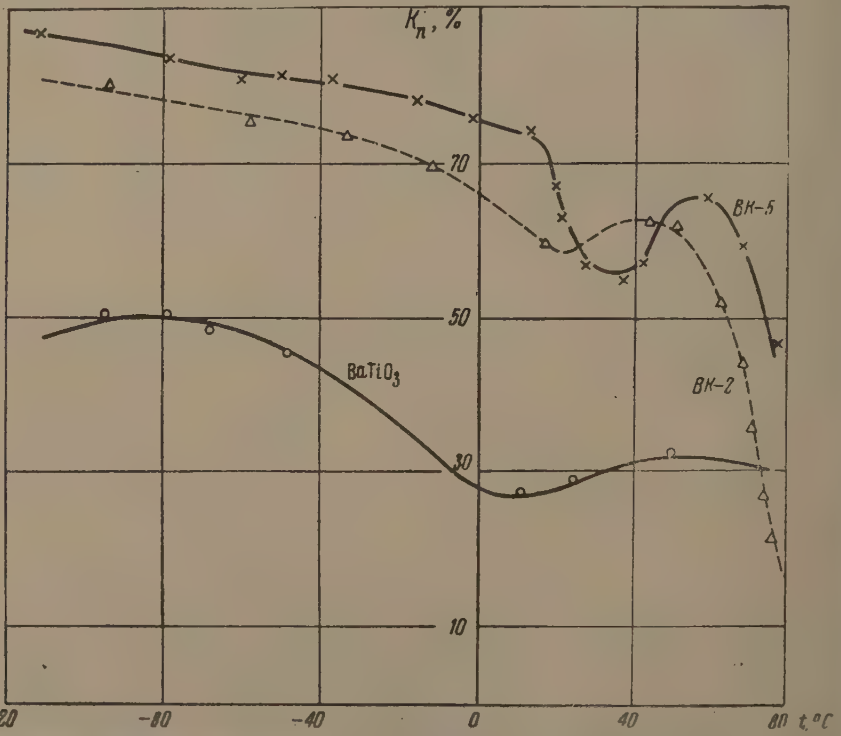


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента прямоугольности для $BaTiO_3$, ВК-2 и ВК-5

Материал	Точка Кюри, °C	$\varepsilon_{\text{на}}$	$\varepsilon_{\text{макс}}$	$E_{\text{макс}}$, V мм$^{-1}$
$BaTiO_3$	120	$1700 \div 1800$	$6000 \div 8000$	$600 \div 800$
ВК-1	75	$2300 \div 2500$	$16000 \div 20000$	$150 \div 200$
ВК-2	75	$2000 \div 2300$	$35000 \div 45000$	$100 \div 150$
ВК-5	75	$2000 \div 3000$	$80000 \div 100000$	$80 \div 100$

$-140 \div -150°$ коэффициент нелинейности значительно увеличивается (от $40 \div 50$ до $320 \div 360$).

Увеличение $K_{\sim}$, вызванное главным образом заметным снижением начального значения ε в области отрицательных температур, проявляется не только для материала ВК-5, но также и для ВК-2 и титаната бария. При снижении температуры от +20 до —150° коэффициент нелинейности титаната бария увеличивается от 4 до 25, а у материала ВК-2—от 8 до 200. При увеличении температуры от комнатной коэффициент нелинейности снижается, и около точки Кюри близок к единице.

Величина $E_{\text{макс}}$ несколько увеличивается при снижении температуры и уменьшается при повышении температуры от комнатной. В соответствии с этим для определения $K_{\sim}$ при разных температурах использовалась соответствующая величина $E_{\text{макс}}$.

При изучении температурной зависимости ε в полях разной напряженности было обнаружено четыре максимума диэлектрической проницаемости. Наиболее четко все четыре максимума диэлектрической проницаемости (+65, +20, —5 и — 40°) выявляются при напряженности поля $60 \div 100$ V мм$^{-1}$; при этом ε достигает величины около 80 000*. Последняя особенность материала ВК-5 позволяет сохранять исключительно высокие значения ε в широком интервале температур при соответственном выборе напряженности электрического поля. Если для материала ВК-2 при поле $100 \div 110$ V мм$^{-1}$ ε имеет значение около 40 000 от +20 до —30°, то для материала ВК-5 в этих условиях значение ε превышает 80 000.

Для титаната бария, материалов ВК-2 и ВК-5 определялся коэффициент прямоугольности $K_{\text{п}}$ гистерезисной петли, как отношение заряда при насыщении к заряду при нулевом поле. Установлена определенная связь между коэффициентами нелинейности и прямоугольности: чем выше $K_{\sim}$, тем выше $K_{\text{п}}$ (рис. 2 и 3). Однако даже для материала ВК-5 коэффициент прямоугольности при комнатных температурах не превышает $60 \div 65\%$ и возрастает до 85% при весьма низких температурах.

Материал ВК-5 после технологической доработки будет рекомендован для создания новых типов варикондов и малогабаритных керамических конденсаторов.

Литература

1. Вербицкая Т. Н., Докл. АН СССР, 100, № 1, 29 (1955).
2. Вербицкая Т. Н., Александрова Л. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 12, 1534 (1958).
3. Rabenhorst H., Melicherčik J., An. der Phys., 1, *4—5*, 261 (1958).

---

* Наличие четырех максимумов в материале ВК-5, по-видимому, находится в согласии с работой [3], в которой указывается на существование четырех максимумов у титаната бария.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

В. И. ЖУКОВСКИЙ, М. П. ДОРОХОВА, Н. Е. ЗАРЕМБА,
Д. Г. ДЫКМАН и Г. В. БОЙС

ДАННЫЕ ТЕРМОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ТИТАНАТА БАРИЯ С НЕКОТОРЫМИ ДОБАВКАМИ

Технические материалы на основе титаната бария обычно содержат своем составе добавки, придающие керамике необходимые электрически и технологические свойства. Стабильность и воспроизводимость характеристик таких материалов в большой степени зависят от технологии и изготовления, и в первую очередь от режимов обжига. В связи с этим возникла необходимость исследовать влияние на процесс спекания титанат бария ряда часто применяемых на практике добавок, к которым относятс ZrO_2, Bi_2O_3, TiO_2, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $BaCO_3$ и др.

Основным методом исследования явился комплексный термически анализ, который проводился на установке типа УКТА-58. Установк обеспечивает автоматическую запись кривых термоэффектов, изменения веса и объема образцов при нагревании, выдержке и охлаждении. Температурный режим поддерживался автоматически. Изменение температуры составляло 300 град час$^{-1}$, выдержка при заданной температуре — 30 мин или 1 час. Поскольку работа проводилась с прикладной целью, использовали техническое сырье, а образцы готовили по обычной керамической технологии. Титанат бария предварительно синтезировали при 1260°.

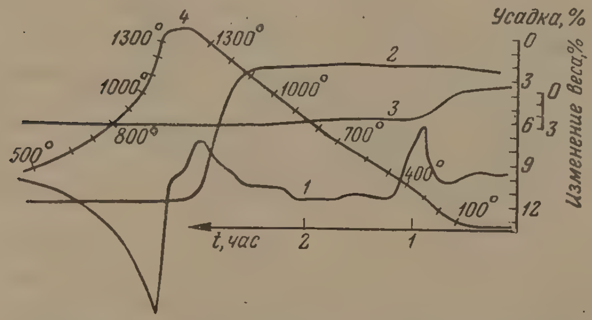


Рис. 1. Термограмма $BaTiO_3$. Кривые: термических эффектов (*1*); усадки (*2*); изменения **веса** (*3*); подъема температуры и охлаждения (*4*)

Термограмма титаната бария, применявшегося при исследованиях, приведена на рис. 1. Первый экзотермический эффект — при 300° — связан с выгоранием пластификатора, второй — при 1300°— обусловлен завершением образования титаната бария. Эндотермический эффект при 870° объясняется модификационным превращением $BaCO_3$, который в небольшом количестве присутствовал в исходном материале.

Введение в $BaTiO_3$ добавок щелочноземельных карбонатов и окиси висмута в количестве до нескольких процентов качественно не отразилось на термограмме. В то же время при введении добавок TiO_2 и ZrO_2 в интервале 1250 ÷ 1290° отмечены два новых термоэффекта: эндотермический при нагревании и экзотермический при охлаждении (рис. 2). Термоэффекты при добавке TiO_2, очевидно, следует связывать с образованием эвтектического расплава $BaTiO_3$ с более кислыми титанатами и его кристаллизацией.

Согласно диаграмме состояния $BaO—TiO_2$ по Рейзу и Рою [1], а так-е данным Келера и Карпенко [2], в пределах интересующих нас соотошений должен иметь место эвтектический расплав $BaTiO_3— BaTi_2O_5$ образованием соответствующих соединений при кристаллизации. Сообажения об эвтектическом характере термоэффектов хорошо согласуются кривой усадки: первый термоэфект совпадает с началом резкого меньшения объема (эвтектика), торой с увеличением объема (кританнализация).

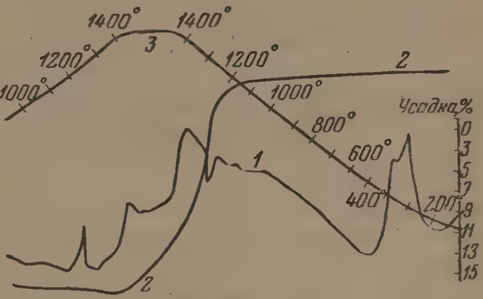


Рис. 2. Термограмма состава 95% $BaTiO_3—5\% ZrO_2$. Кривые: термических эффектов (*1*); усадки (*2*); подъема температуры и охлаждения (*3*)

Рентгеновское исследование ситемы $BaTiO_3—ZrO_2$ с содержанием ZrO_2 до 20 вес. %, выполненное Е. И. Гиндиным, показало наличие твердого раствора с решеткой типа перовскита.

Из объективного факта существования твердого раствора $BaTiO_3—BaZrO_3$ следует вывод об образовании избытка двуокиси титана. С наличием последней, очевидно, и следует связывать существование термоэффектов, подобно тому, как это имеет место в рассмотренной системе $BaTiO_3 — TiO_2$. Сделать заключение о том, какие соединения при этом образуют эвтектический расплав, на основе имеющихся данных не представляется возможным. Установленным фактом следует считать наличие жидкой фазы при спекании материала на основе титаната бария с добавками TiO_2 и ZrO_2, что необходимо учитывать при разработке режимов обжига. В присутствии $MgCO_3$, $CaCO_3$, $BaCO_3$ и других добавок термоэффекты, обусловленные наличием ZrO_2, сохраняются.

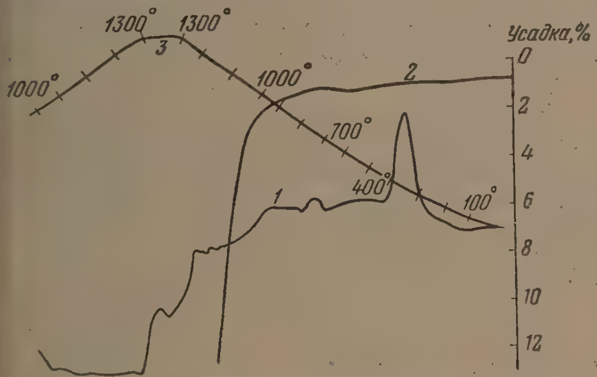


Рис. 3. Термограмма состава 90% $BaTiO_3—5\% ZrO_2 — 5\% Bi_2O_3$. Кривые: термических эффектов (*1*); усадки (*2*); подъема температуры и охлаждения (*3*)

Таким образом, можно считать, что добавка ZrO_2 определяет характер процесса спекания также и в ряде технических материалов. Введение Bi_2O_3 приводит к исчезновению термоэффектов (рис. 3). Очевидно, в этом случае образуется легкоплавкая фаза, что подтверждается снижением температуры обжига материала.

Выводы

1. При термографическом исследовании $BaTiO_3$ с добавками карбонатов щелочноземельных элементов, двуокиси циркония и двуокиси титана обнаружены два противоположных эффекта при нагревании и охлаждении, обусловленные присутствием двух последних соединений.

2. Наличие термоэффектов связано с образованием эвтектического расплава и его последующей кристаллизацией.

3. Введение добавки Bi_2O_3 подавляет термические эффекты.

Литература

1. Rase D. E., Roy. J. Amer. Cer. Soc, 38, *3*, 102 (1955).
2. Келер Э. К., Карпенко Н. Б., Журн. неорг. химии, *4*, 1125 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

П. Л. СТРЕЛЕЦ, И. А. СЕРОВА, Н. Д. ЯЦЕНКО и П. Л. МАРКУС

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

В последние годы во многих областях техники широко применяетс в качестве пьезоматериала керамика из титаната бария. Однако наряду большими преимуществами перед кристаллическими пьезоэлектрикам она имеет ряд недостатков: фазовый переход при t $8 \div 10^\circ$, невысока температура Кюри, значительные потери в больших полях и др. Указанные недостатки $BaTiO_3$ явились основным фактором, стимулирующи многие работы по изысканию более совершенных составов пьезоэлектрической керамики.

Из многочисленных изысканий наибольший интерес для нас представляли работы Шофилда и Брауна, исследовавших твердый раствор титанатов бария и кальция с добавкой окиси кобальта [1], Смоленского сотрудниками — по исследованию твердых растворов на основе метаниобата свинца [2, 3] и Джеффа и др.— по системе PZT [4]. Опубликованные этими авторами данные о физических параметрах некоторых новы составов пьезокерамики были получены на опытных образцах, изготовленных в лабораторных условиях с применением довольно сложных методов синтеза.

Известно, что переход от лабораторных методов синтеза новых материалов к синтезу их в производственных условиях требует проведения больших дополнительных исследований. Таким исследованием и является данная работа по изысканию и исследованию производственных условий синтеза сегнетоэлектриков следующих составов:

$$95\%\ BaTiO_3 - 5\%\ CaTiO_3 - 0{,}75\%\ CaCO_3;$$

$$40\%\ BaNb_2O_6 - 60\%\ PbNb_2O_6;$$

$$55\%\ PbZrO_3 - 45\%\ PbTiO_3.$$

В основу производственного процесса изготовления новых составов была положена обычная технология, применяемая при изготовлении керамики титаната бария. Однако при изготовлении каждого нового состава пьезокерамики в обычную технологическую схему вносились существенные изменения.

Рассматривая изменения общей технологической схемы в зависимости от химического состава пьезокерамики, следует для каждого указанного состава подчеркнуть некоторые специфические особенности.

Синтез твердого раствора $95\%\ BaTiO_3 - 5\%\ CaTiO_3 - 0{,}75\%\ CoCO_3$ производился не из раздельно приготовленных титаната бария и титаната кальция, а непосредственно из исходных окислов и солей, смешанных в требуемом весовом соотношении. Синтез производился при температуре 1300° и выдержке $0{,}5 \div 1{,}0$ час. Температура окончательного обжига находилась в пределах $1440 \div 1460^\circ$. Выдержка устанавливалась в зависимости от величины садки в пределах $2 \div 3$ час.

При выборе режима обжига следует учесть, что с увеличением температуры обжига выше установленного и особенно с увеличением времени ыдержки летучесть окиси кобальта резко увеличивается, что приводит к худшению пьезоэлектрических и диэлектрических свойств данного маериала.

Положительным качеством этого состава является то, что он обладает алой химической активностью к применяемым подставкам, изготовляеым обычно из глины, шамота и глинозема.

Поляризация элементов производилась при температуре, близкой к очке Кюри (118°), при напряженности поля 0,8 kV мм$^{-1}$ в воздушной реде или в кремнийорганической жидкости «калория 2».

Производственный процесс изготовления твердого раствора, содеркащего 40% $BaNb_2O_6$—60% $PbNb_2O_6$, по многим операциям проще и более егко осуществим по сравнению с технологическим процессом изготовения титаната бария. Синтез этого твердого раствора производится также епосредственно из соответствующих солей и окислов, взятых в неободимых весовых соотношениях, путем смешения и последующего обжига ри 1000°. Раздельный синтез компонентов, входящих в состав указаного твердого раствора, нерационален, так как не дает какого-либо лучшения свойств изготовляемых пьезоэлементов.

Большое влияние на пьезоэлектрические и диэлектрические свойства лементов оказывает химический состав применяемой пятиокиси ниобия. Пятиокись ниобия, являясь продуктом переработки металличекой руды сложного состава, содержит, кроме основного вещества, мноо различных примесей (TiO_2, Ta_2O_5, ZrO_2, K, Na, Fe_2O_3, Al_2O_3 SiO_2, F).

Таблица 1

№ партий	Содержание примесей, %	tg δ, %	ε	$d_{31}\cdot10^8$, ед. CGSE	$C\cdot10^{-5}$, см *	$E_{Ю}\cdot10^{-12}$, дин см$^{-2}$	$\frac{d_{31}}{\varepsilon}\cdot10^9$, ед. CGSE	$E_{Ю}\cdot d_{31})^2\times10^{-12}$, (ед. CGSE)
9	SiO_2 — 0,22; TiO_2 — 0,98; K — 8,0; Fe_2O_3 — 0,1; F — 0,4; Al < 0,1; Na — 0,1; S — 0,02	Реакция не прошла						
15	SiO_2 — 0,085; TiO_2 — 1,07; K — 1,0; Fe_2O_3 — 0,13; F — 0,15; Al < 0,1; S — 0,17	2,2	1140	0,52	3,84	0,8	0,46	0,17
27	SiO_2 < 0,26; TiO_2 — 0,8; F — 0,1; K — 0,39; Fe_2O_3 — 0,4; Al — 0,42	1,0	2100	2,75	4,19	0,96	1,3	6,85
30	TiO_2 — 0,87; Fe_2O_3 — 0,44; K — 4,75; F — 0,12	1,8	1200	0,35	4,0	0,86	0,29	0,1
417	Ta_2O_3 — 0,03; SiO_2 < 0,002; TiO_2 — 0,01; Fe_2O_3 — 0,025	1,1	1350	2,2	4,05	0,91	1,63	4,9
533	Ta_2O_3 — 0,17; SiO_2 — 0,11; TiO_2 — 0,01; Fe_2O_3 — 0,025	1,8	1460	2,45	4,05	0,95	1,68	5,4
1041	Ta_2O_5 — 0,075; SiO_2 — 0,51; TiO_2 — 0,005; Fe_2O_3 — 0,005	0,8	1910	1,3	4,1	0,9	1,1	3,8

---

* Емкость измерялась на звуковых частотах.

В табл. 1 представлены свойства образцов, изготовленных из восьми опытных партий пятиокиси ниобия с различным содержанием примесей. Анализ приведенных данных показывает, что примеси K, Na, F, Fe, Si и Al резко снижают диэлектрические и пьезоэлектрические свойства элементов. С другой стороны, пятиокись ниобия, имеющая небольшое количество примесей (до 0,3%) также не обеспечивает получения максимальных значений свойств. В связи с этим можно предположить, что существует определенное соотношение примесей в пятиокиси ниобия, п котором свойства пьезокерамических элементов имеют оптимальные зн чения. Рекомендации по этому вопросу могут быть даны только по н коплении достаточного опыта.

В качестве пластификатора могут быть применимы как водный раств поливинилового спирта, так и парафин. Элементы большой высоты сложных геометрических форм более целесообразно оформлять из масс пластифицированной парафином.

Обжиг оформленных элементов производится при 1260÷1280°. Сто низкая температура обжига является большим преимуществом этого н вого материала перед многими кер мическими сегнетоэлектриками. Н большая термическая диссоциация м таниобата свинца при 1000÷130 позволяет производить окончательны обжиг элементов в воздушной сред не создавая специальной среды, чт является весьма положительным фак тором. Установлено, что летучесть оки си свинца при проведении окончатель ного обжига при 1280° не превышае 1,5%. В зависимости от сечения обжи гаемых изделий и величины садки, время выдержки при температур обжига может колебаться от 5 до 20 мин.

Таблица 2

Состав	Точка Кюри, °С
$BaTiO_3$	120
95% $BaTiO_3$ — 5% $CaTiO_3$—0,75% $CoCO_3$	118
40% $BaNb_2O_6$— 60% $PbNb_2O_6$	290
55% $PbZrO_3$—45% $PbTiO_3$	390

Вследствие того, что указанный материал имеет высокую температу ру Кюри и большое значение коэрцитивной силы, поляризация должна проходить в более жестком режиме. Поляризация образцов из керамики данного состава проводилась при 170÷180° и 3÷5 kV мм$^{-1}$.

Твердый раствор, содержащий 55% $PbZrO_3$ и 45% $PbTiO_3$, заслуживает особого внимания; есть все основания полагать, что он по своим свойствам имеет ряд преимуществ перед другими подобными материалами.

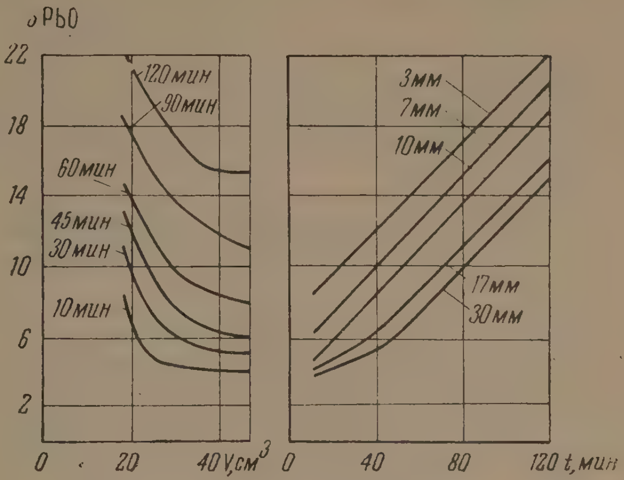
Технологический процесс приготовления указанного твердого раствора внешне мало отличается от синтеза титаната бария. Характеризуя особенности процесса изготовления данного твердого раствора, при кажущейся простоте многих технологических операций, следует отметить и большие затруднения, которые возникают при его осуществлении в производственных или близких к ним условиях. Эти затруднения вызываются значительной летучестью окиси свинца при температурах выше 1000° и возникающими вследствие этого нарушениями стехиометрического состава.

Как показывают проведенные исследования, количество улетевшей окиси свинца зависит от температуры, времени выдержки, толщины и объема обжигаемых элементов. На рис. 1 представлены кривые летучести окиси свинца в зависимости от указанных выше факторов. Анализ хода кривых показывает, что с повышением температуры обжига и увеличением времени выдержки количество улетевшей окиси свинца увеличивается; в то же время при увеличении сечения изделия и увеличении его объема количество улетевшей окиси свинца, при равных прочих условиях, уменьшается.

Полученные результаты исследования характера летучести окиси свинца в рассматриваемом сегнетоэлектрике дают возможность для данных конкретных условий рассчитать то избыточное количество окиси свинца, которое необходимо добавить перед окончательным обжигом для получения элементов требуемого состава. В этом по существу заключаются особенности технологии изготовления пьезокерамических элементов данного состава.

Учитывая технологические особенности каждого состава, мы изготовили образцы из этих составов, определили их точки Кюри и ис-

едовали их диэлек-
тические и пьезоэлек-
тические свойства в
тервале температур
50 ÷ + 50°. В табл. 2
азаны значения точек
ори исследованных
ех составов в сравне-
и с титанатом бария.



ис. 1. Зависимость летуче-
и окиси свинца от тол-
ины и объема образца и
емени выдержки при
окончательном обжиге

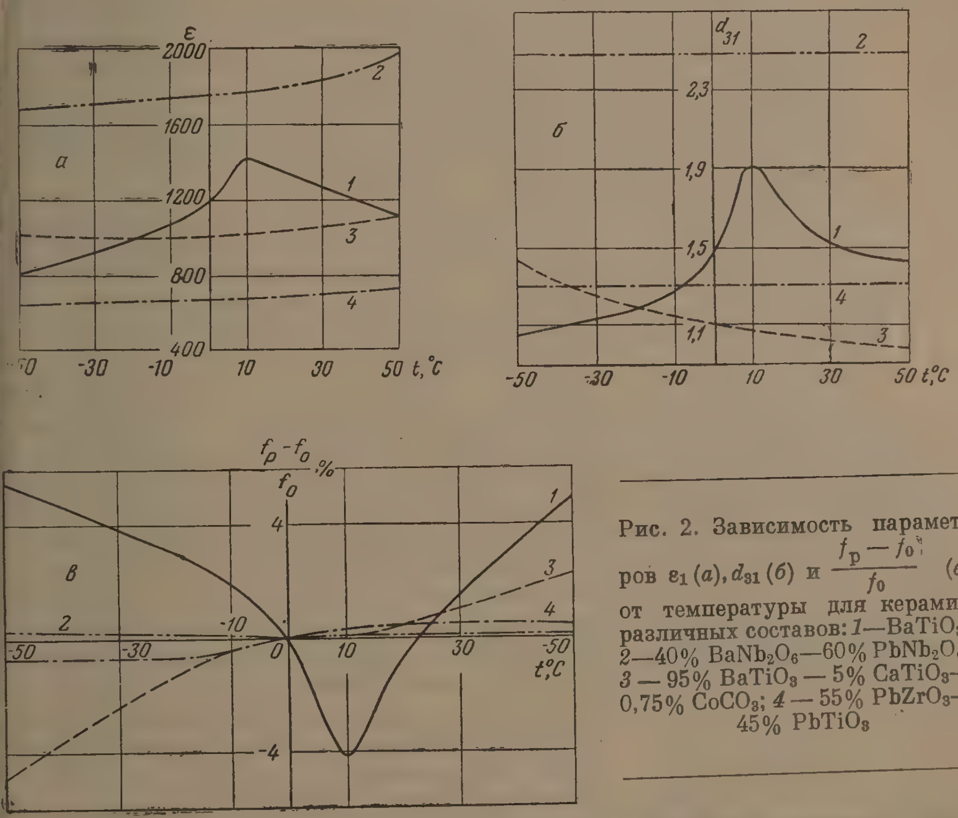


Рис. 2. Зависимость параметров ε_1 (*а*), d_{31} (*б*) и $\frac{f_p - f_0}{f_0}$ (*в*) от температуры для керамик различных составов: *1*—$BaTiO_3$; *2*—40% $BaNb_2O_6$—60% $PbNb_2O_6$; *3* — 95% $BaTiO_3$ — 5% $CaTiO_3$—0,75% $CoCO_3$; *4* — 55% $PbZrO_3$—45% $PbTiO_3$

На рис. 2 представлены температурные зависимости основных параметров данных пьезоматериалов и титаната бария: диэлектрической проницаемости, пьезомодуля и ухода резонансной частоты по отношению к частоте при 0°. Ход приведенных кривых на указанных рисунках наглядно подтверждает преимущества новых керамических пьезоэлектриков по сравнению с титанатом бария.

Литература

1. Schofield and Brown, Canadian Journal of Physics, 35, 378 (1959).
2. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физика твердого тела, 1, 3, 442 (1959).
3. Исупов В. А., Косяков В. И., Ж. техн. физ., 28, 10, 2175 (1958).
4. Jaffe B., Roth R. S., Marzullo S., J. Appl. Phys., 25, 6, 809 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

О. П. КРАМАРОВ

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

Работы в области синтеза и исследования свойств сегнетокерамич ских материалов связаны с получением большого числа образцов. Пр этом необходим подбор температур окончательного обжига для кажд го синтезированного состава. Все это связано с большой затратой врем ни, так как цикл обжига каждого образца занимает минимум 8—10 ча

Векшинским [1] был разработан новый метод металлографическо исследования сплавов на образцах переменного состава. Применение ан логичного метода могло бы во много раз у корить поисковые работы в области сегнет электрических материалов.

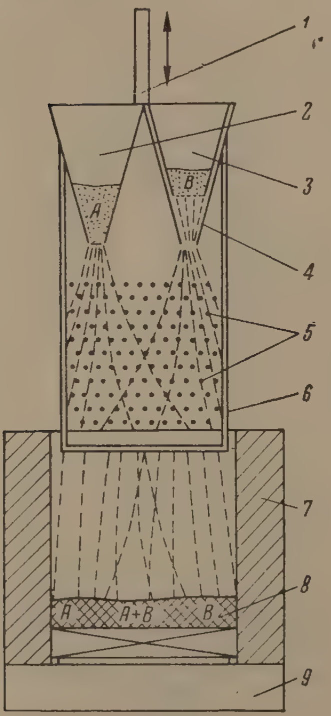


Рис. 1

Для получения керамических образцо переменного состава нами было опробован несколько методов.

Наилучшие результаты были получен при помощи устройства, показанного н рис. 1. Клиновидные бункеры *2* и *4* жестк связаны с рамой *6*, несущей несколько рядо рассеивающих сит *5*. Нижнее отверстие бун кера *2* закрыто сеткой. Нижнее отверсти бункера *4* открыто. Во второй бункер мож но вставлять съемные вставки *3*, повторяющи внутреннюю конфигурацию бункера *4*, н несколько более короткие. Нижние отвер стия вставок, так же как и бункер *2*, закры ты сетками. В бункер *2* и вставку *3* засыпают составы *A* и *B*, из которых готовят образец. Во вставку *3*, имеющую большую площадь нижнего отверстия, засыпают порошок, обладающий меньшей сыпучестью. Вставка с необходимой площадью нижнего отверстия подбирается заранее с таким расчетом, чтобы время высыпания обоих компонентов было одинаково.

Вся система — бункеры, рама, рассеивающие сита — приводится в колебательное движение вдоль вертикальной оси. Для этого она при помощи штока *1* соединяется с электромагнитным вибратором (на рис. 1 не показан). Высыпающийся из бункеров порошок рассеивается на ситах и высевается в матрицу прессформы квадратного сечения *7*. Благодаря наличию рассеивающих сит оба компонента падают на нижний пуансон *9* прессформы; при этом получается образец переменного состава *8*.

После насыпки слоя необходимой величины (из расчета получения после прессования образца толщиной 2÷3 мм) производится прессование образца и предварительный обжиг его в обычной печи при температуре 1000÷1100°, с тем чтобы придать образцу механическую прочность. Затем образец подвешивается и спекается в градиентной печи. Конструкя печи показана на рис. 2. Там же приведен график распределения пературы внутри рабочего пространства.

После обжига в такой печи получается образец, у которого вдоль одй из сторон плавно изменяется состав и остается постоянной темперара спекания, а вдоль другой изменяется температура спекания. Таким разом, плоскость образца является плоскостью координат: состав — температура спекания. Нанесение соответствующей матричной системы электродов позволяет затем на одном образце изучить диэлектрические свойства ряда составов в зависимости от температуры спекания.

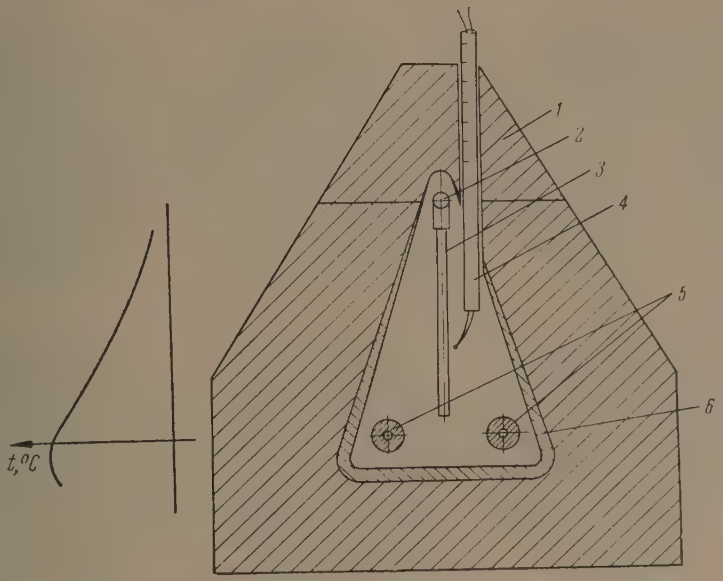


Рис. 2. Градиентная печь: *1* — теплоизоляция из пеношамота; *2* — фарфоровый стержень для подвешивания образцов; *3* — образец; *4* — термопара; *5* — силитовые нагреватели; *6* — обмазка из высокоглиноземистой керамики

Для измерения основных параметров таких образцов удобно пользоваться комплексом аппаратуры, состоящим из термодиэлькографа с координатным гальванометром и тестером нелинейности. Первый из этих приборов позволяет получать на фотопластинке график зависимости диэлектрической проницаемости от температуры непосредственно в координатах $\varepsilon = f(t)$. Тестер нелинейности позволяет наблюдать на экране осциллографа кривую зависимости полного удельного сопротивления образца на частоте 20 kHz от мгновенного значения смещающего поля частотой 50 Hz.

При таком методе получения образцов переменного состава остается неизвестным распределение компонентов вдоль образца. Это распределение может быть определено либо спектральным анализом, либо следующим образом. Изготовляется образец переменного состава $BaTiO_3$—$SrTiO_3$. На нем проводятся измерения температур точек Кюри вдоль образца, и по этим температурам определяются концентрации компонентов. Принимая это распределение за постоянное для данной конструкции бункеров и рассеивающих сит, определяют затем распределение компонентов в неизвестных составах. Можно уточнить распределение концентраций компонентов в наиболее интересной по своим свойствам области путем изготовления нового образца, у которого уже вместо чистых компонентов за крайние составы взяты смеси.

Большие возможности представляет само по себе использование градиентной печи даже для образцов одного состава. Конструкция печи может быть в этом случае и несколько иная [2, 3]. Применение градиентной печи позволило обнаружить аномалии на керамических образцах в области температур спекания 1170÷1210°.

Длинные образцы $BaTiO_3$ помещались в градиентную печь так, что отдельные зоны образца спекались в интервале температур от 800 до 1500°. При таком обжиге в сравнительно узкой области (50÷60°) всегда появляется значительное расширение образцов, в то время как в остальной части образец претерпевает нормальную усадку, увеличивающуюся по мере повышения температуры. Фотография одного такого образца, прошедшего градиентный обжиг, приведена на рис. 3. Для ориентировки рядом с рисунком дана шкала температур. Область расширения появляется всегда вне зависимости от исходных материалов и температуры утильного обжига. Эти опыты проводились на образцах, приготовленных из TiO_2 марок «малярный» и «конденсаторный» различных партий и различных партий $BaCO_3$. На возникновение расширения не влияет ни отступление от стехиометрии, ни температура утильного обжига.

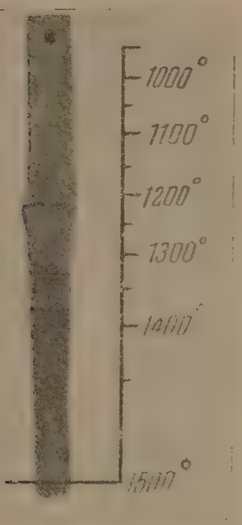


Рис. 3

Проведенный микроанализ изменения структуры образцов показал совершенно различный характер роста отдельных кристаллитов в областях температур ниже температуры расширения образца и выше ее. На рис. 4 приведены микрофотографии поверхностной структуры образца в зонах, прошедших обжиг при различной температуре. Чтобы нагляднее показать изменения структуры образцов, приводятся наиболее типичные структуры, полученные на снимках с различных образцов. Так как температура, при которой получается максимальное расширение, несколько колеблется от образца к образцу*, температура на снимках указывается относительно температуры, при которой получен максимум расширения.

Как видно из фотографий, в области расширения структура образца очень быстро меняется в зависимости от температуры обжига. При температурах ниже на 50÷60° области расширения (рис. 4) структура образца остается неизменной — такой же, какая образовалась во время первоначального прокаливания. По мере роста температуры обжига в структуре начинают появляться кристаллические образования столбчатого габитуса (рис. 4,*б*). В дальнейшем они начинают ветвиться, образуя целые вкрапления, отчетливо видные на рис. 4, *в*. В месте максимального расширения иногда образуется полностью сомкнувшаяся столбчатая структура (рис. 4, *г*). На несколько градусов выше зоны максимального расширения столбчатая структура кристаллитов распадается, превращаясь в отдельные, большей частью правильно ограненные кристаллики (рис. 4, *д*). Затем остатки столбчатой структуры полностью исчезают. Мелкие кристаллиты, сохраняя правильную огранку, увеличиваются (рис.4, *е*). На многих кристаллитах в поляризованном свете видна доменная структура. С дальнейшим ростом температуры (рис. 4, *ж—и*) правильная огранка зерен нарушается, происходит их округление и слияние.

Температурный ход диэлектрической проницаемости образцов $BaTiO_3$, взятых в области расширения, приведен на рис. 5.

---

* Возможно, что этот разброс получается за счет ошибок в определении распределения температуры вдоль образца.

К докл. О. П. Крамарова

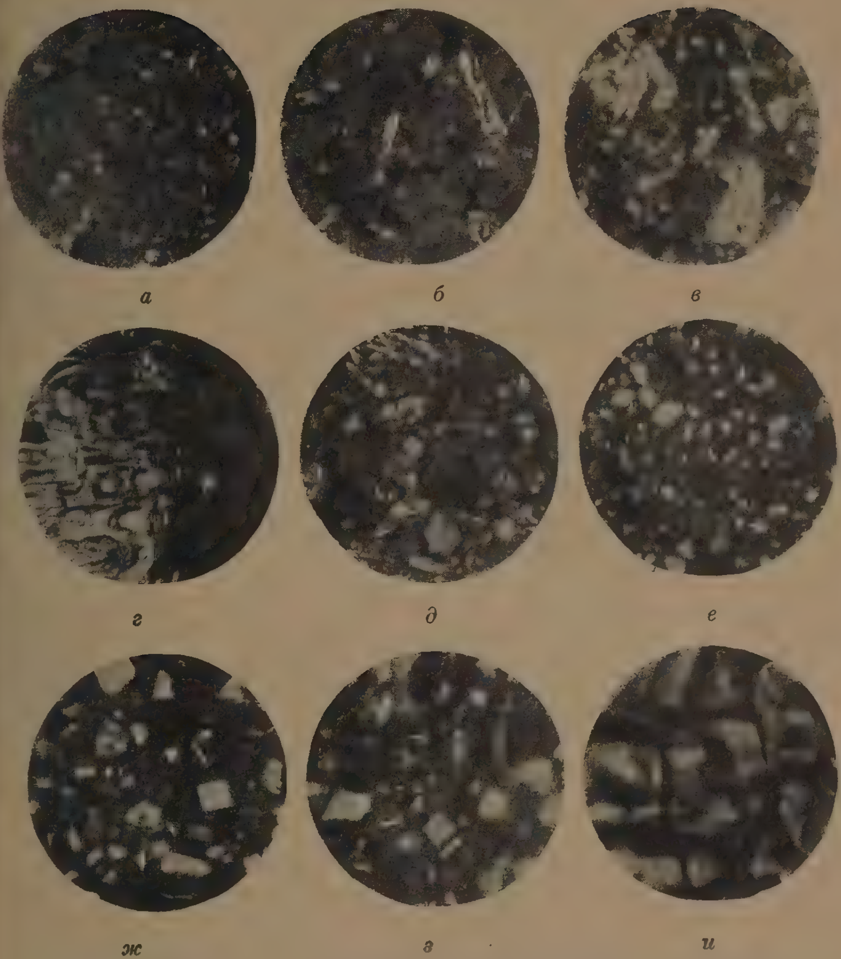
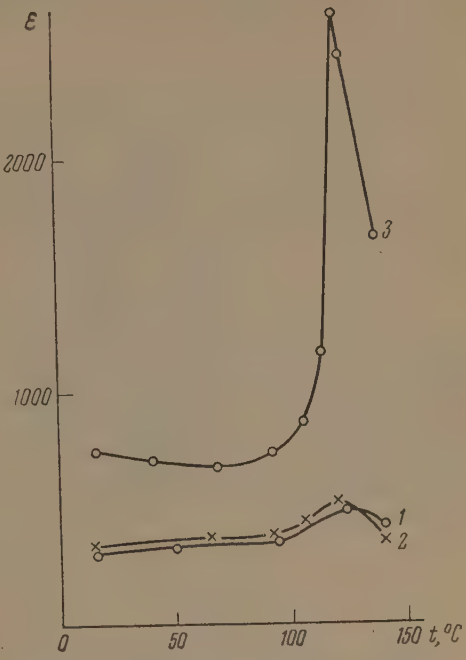


Рис. 4. Микрофотографии поверхностной структуры образцов: *а* — $t = t_р - 60°$; *б* — $t = t_р - 10°$; *в* — $t = t_р - 5°$; *г* — $t = t_р$; *д* — $t = t_р + 10°$; *е* — $t = t_р + 30°$; *ж* — $t = t_р + 50°$; *з* — $t = t_р + 90°$; *и* — $t = t_р + 110°$

Предварительный рентгеноструктурный анализ никаких особенностей
кристаллической решетке образца в зоне расширения не обнаружил.

Пока трудно дать объяснение наблюдаемому явлению. Известно, что
сширение металлических образцов, изготовляемых методами порош-
вой металлургии, наблюдалось ря-
м авторов [4]. Однако и в этом
учае причины такого аномального
зления не известны. Для керамики
жно предполагать, что при низких
мпературах происходит неравновес-
ый рост кристаллитов, приводящий
образованию дендритов, которые и
спирают образец.

Процесс расширения идет доволь-
быстро (для некоторых образцов



ис. 5. Зависимость диэлектрической про-
ицаемости от температуры для образцов
аTiO$_3$, взятых из разных областей: 1 —
зна температуры обжига 1150 ÷ 1160°;
— зона 1160 ÷ 1180° (максимум расширения); 3 — зона 1180 ÷ 1200°

остаточно 15÷20 мин.). Этот фактор необходимо учитывать в производ-
тве сегнетокерамики. Для уменьшения брака от растрескивания и по-
истости при спекании следует быстро проходить температуру 1170÷
÷1210°, при которой происходит расширение образцов.

Автор считает приятным долгом выразить благодарность А. Л. Хода-
ову за помощь и руководство работой.

Физико-математический
научно-исследовательский институт
при Ростовском-на-Дону гос. университете

Литература

. Векшинский С. А., Новый метод металлографического исследования сплавов.— Гостехиздат, М., 1944.
2. Крамаров О. П., Кристаллография, 4, вып. 1, 109 (1959).
3. Šatava V., Stránský K., Silikáty, 3, № 4, 343 (1959).
4. Гич Г. А., Сб. Успехи физики металлов, т. 1, стр. 120. Металлургиздат, М., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

М. М. КАЧКАЧЕВА, А. А. ДРЯБЧУК, Л. З. РУСАКОВ
и Е. Г. СМАЖЕВСКАЯ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ УСКОРЕНИЙ

В течение последних лет нами был создан ряд конструкций пьезоэл ктрических датчиков ускорений, в которых в качестве чувствительно элемента использовалась керамика титаната бария [1]. У этих датчик по сравнению с датчиками других систем удалось значительно расш рить рабочий диапазон в сторону высоких частот, уменьшить габаритн размеры и вес. В зависимости от назначения и предъявляемых требов ний датчики могут быть выполнены в различном конструктивном оформ лении весом от 5 до 50 Г при соответствующей чувствительности от 1 д 15 mV/g и могут измерять ускорения до 300 g на частотах до 10 kH Нижние границы измеряемых ускорений и частот определяются парамет рами измерительного усилителя.

Однако применение этих датчиков ограничено температурами поряд ка 70÷80°, т. е. температурами, близкими к точке фазового перехода к рамики титаната бария, при которых начинается располяризация кера мики, что влечет за собой уменьшение чувствительности пьезодатчика.

В связи с возросшей необходимостью измерения вибраций при боле высоких температурах представлялось желательным повысить верхню границу рабочего интервала температур пьезоэлектрических датчиков Возможность расширения температурного диапазона применения пьезо электрических датчиков в первую очередь определяется параметрам пьезоэлектрических материалов. В результате проведенных работ был получены и исследованы твердые растворы титанатов бария, кальция свинца $(Ba,Ca,Pb)TiO_3$ [2] и твердые растворы метаниобатов свинца бария $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ с различным содержанием ниобата бария и ниобат свинца [3], позволяющие расширить рабочий интервал керамики в сто рону высоких температур.

Были изготовлены и исследованы пьезоэлектрические датчики ускорений с чувствительными элементами, выполненными из твердого раствора $(Ba_{0,797}, Ca_{0,083}, Pb_{0,12})TiO_3$ с температурой Кюри порядка 140÷160° Эти пьезодатчики могут работать до температур порядка 110÷130°, н изменяя своей чувствительности. Однако величины пьезомодулей таког состава малы по сравнению с величинами пьезомодулей керамики титаната бария, поэтому чувствительность этих датчиков оказалась в два раза меньше, чем у датчиков с элементами из $BaTiO_3$.

После того как был получен пьезокерамический материал на основе метаниобатов свинца и бария с температурой Кюри в районе 270° и пьезомодулем d_{31}, равным $\sim 2{,}0\cdot 10^{-6}$ ед. CGSE, были изготовлены пьезоэлектрические датчики ускорений с чувствительными элементами, выполненными из этого материала и исследованы их характеристики.

Как и в предыдущих конструкциях пьезодатчиков ускорений, чувствительный элемент был сделан в виде кольца. Кольцо отполяризовано таким образом, что работает на сдвиг. Для этого на торцевые поверхности кольца наносятся предварительные электроды, и оно поляризуется оль оси. После поляризации предварительные электроды снимаются на внутреннюю и наружную поверхности кольца наносятся рабочие ектроды. Под действием сдвиговых деформаций на этих электродах дут возникать заряды с коэффициентом пропорциональности, равным езомодулю d_{15}. Никакие другие механические напряжения не могут звать появление зарядов на рачих электродах, и, следователь, в этом случае чувствительность поперечным вибрациям практиски отсутствует.

На рис. 1 приведен общий вид ысокотемпературного пьезоэлекрического датчика ускорений, на ис. 2 — его конструкция. Контруктивно пьезоэлектрический атчик оформлен в дюралюминиеом корпусе. Чувствительный элеент, выполненный из пьезокераики состава $(Pb_{0,6},Ba_{0,4})Nb_2O_6$, становлен в корпусе датчика таим образом, что под действием олебаний, направленных вдоль си датчика, на электродах возниают напряжения, пропорциональые сдвиговым деформациям. Кольо устанавливается в корпусе на поксидном клее. Латунный груз, лужащий инерционной массой, также на клее установлен внутри кольца.

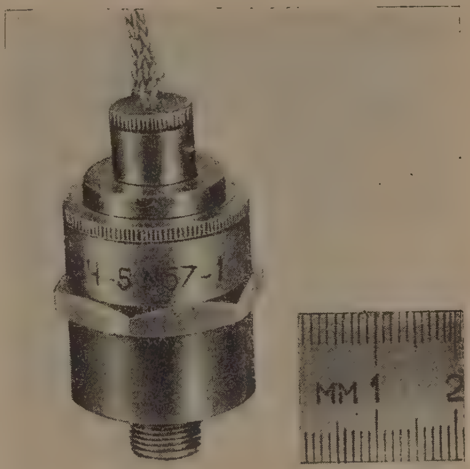


Рис. 1. Высокотемпературный пьезоэлектрический датчик ускорений

Собранный пьезодатчик, благодаря своей монолитности, выдерживает перегрузки до 300 g. Чувствительность пьезодатчика — 10 mV/g при весе около 50 Г. Чувствительность к поперечной составляющей вибраций заведомо меньше 5—6% осевой чувствительности.

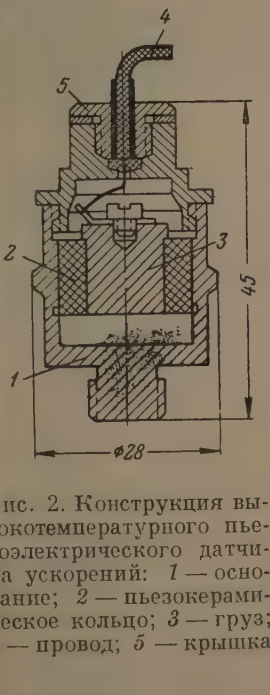


Рис. 2. Конструкция высокотемпературного пьезоэлектрического датчика ускорений: *1* — основание; *2* — пьезокерамическое кольцо; *3* — груз; *4* — провод; *5* — крышка

Датчики могут быть изготовлены большей чувствительности при этом увеличится их вес, или меньшего веса, но тогда соответственно уменьшится чувствительность.

Были сняты частотная и температурная зависимости чувствительности высокотемпературных пьезоэлектрических датчиков ускорений. На рис. 3 приведены частотные характеристики чувствительности, а на рис. 4 — температурные характеристики чувствительности высокотемпературных датчиков с чувствительным элементом из $(Pb_{0,6}, Ba_{0,4})Nb_2O_6$. Для сравнения на этих же графиках приведены данные для пьезоэлектрических датчиков с чувствительными элементами из $(Ba_{0,797}, Ca_{0,083}, Pb_{0,12})TiO_3$ и $BaTiO_3$. Конструктивные размеры и веса всех датчиков одинаковы. При определении чувствительности напряжение с пьезоэлектрического датчика снималось на измерительный прибор с входным сопротивлением 15MΩ, поэтому частотные характеристики даны от частоты 50 Hz. Из графика, приведенного на рис. 3, видно, что ход частотной характеристики и абсолютная величина чувствительности высокотемпературных пьезодатчиков практически такие же, как и для пьезодатчиков из керамики титаната бария. Абсолютная величина чувствительности пьезодатчиков с чувствительными элементами из керамики тройной системы зн чительно (почти в два раза) меньше чувствительности высокотемпер турных датчиков.

Как видно из рис. 4, пьезоэлектрические датчики с чувствительны элементами из $BaTiO_3$ и $(Ba_{0,797}, Ca_{0,083}, Pb_{0,12})TiO_3$ могут работать до темп ратур порядка 80 и 110°, соответственно, не изменяя своей чувствител ности. Чувствительность датчика с чувствительным элементом и $(Pb_{0,6}, Ba_{0,4})Nb_2O_6$ не изменяется до 200°. При дальнейшем увеличении тем пературы чувствительность постепенно падает и при температурах 220÷230 уменьшается на 15÷20% по сравнению с чувствительностью при темпера турах 20÷30°. Высокотемпературные датчики выдерживались длительно время (трое суток) при температуре 200°, после чего проверялись и чувствительность и частотные характеристики. Как показали измерения абсолютные величины чувствительности и частотные характеристики эти датчиков остались неизменными.

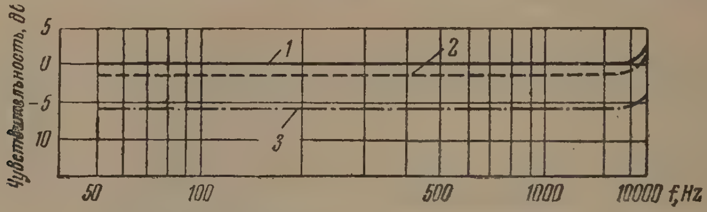


Рис.3. Частотные характеристики пьезоэлектрических датчиков ускорений с чувствительными элементами из $(Pb_{0,6}, Ba_{0,4})Nb_2O_6$ (*1*), $BaTiO_3$ (*2*) и $(Ba_{0,797}, Ca_{0,083}, Pb_{0,12})TiO_3$ (*3*)

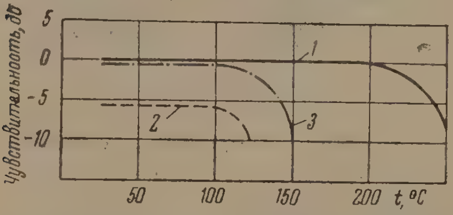


Рис. 4. Температурные характеристик чувствительности пьезоэлектрических дат чиков ускорений с чувствительными эле ментами из $(Pb_{0,6}, Ba_{0,4})Nb_2O_6$ (*1*), $BaTiO_3$(и $(Ba_{0,797}, Ca_{0,083}, Pb_{0,12})TiO_3$ (*3*)

Литература

1. Рысаков Л. З., Качкачева М. М., Труды научно-технической конфе ренции по вибростендам и виброизмерениям, ч. II, стр. 17. Ленингр. Дом научно-техн. пропаганды, 1960.
2. Mason W., Wick R., Ferroelectrics and Dielectric Amplifier Proc. IRE, 11, 1606 (1954).
3. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Докл. АН СССР, 108, № 2, 232 (1956).

Материалы
III Совещания по сегнетоэлектричеству

(Окончание, начало в № 10, 1960 г.)

(Москва, 25 — 30 января 1960 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

А. Ф. ЯЦЕНКО

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$

Сегнетоэлектрические эффекты в титанате бария некоторые автор связывают с особым температурным поведением одной из оптических ветвей колебательного спектра решетки сегнетоэлектрика.

Из трех предельных оптических частот перовскитной решетки наблюдались в ряде работ [1, 2] только две, связанные с валентными и деформационными колебаниями октаэдра $Ti(O/2)_6$; третья же частота внешни трансляционных колебаний располагающаяся где-то в далекой инфракрасной области до сих пор не наблюдалась из-за больших экспериментальны трудностей. Не удалось наблюдать ее и в спектрах комбинационного рассеяния, по-видимому, из-за почти кубической симметрии решетки $BaTiO_3$. Н найдена она пока и среди электронно-колебательных переходов в $BaTiO_3$, активированного редкими землями [3].

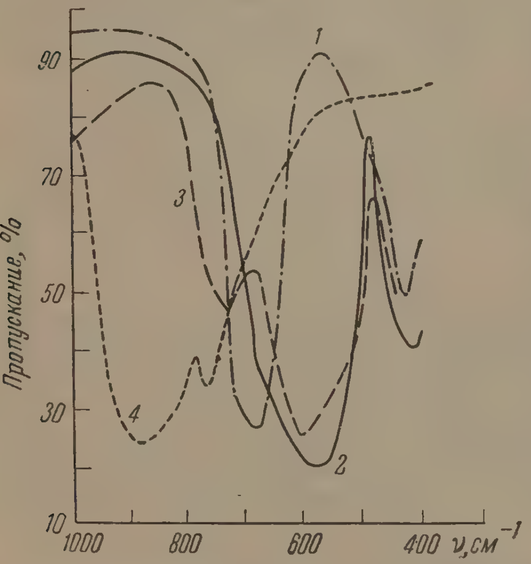


Рис. 1. Полосы поглощения валент ного и деформационного колебани октаэдра в различных диэлект риках: *1* — $SrSnO_3$; *2* — $BaTiO_3$ *3* — $PbTiO_3$; *4* — WO_3. Эффективная толщина образцов $d = 1 \div 1{,}5\mu$

Андерсон [4] считает, что по мере приближения к температуре Кюр частота одного из предельных колебаний уменьшается, обращаясь в нул в точке Кюри. Гинзбург [5] также допускает температурный дрейф частот внешних трансляционных колебаний подрешетки ионов Ba относительн подрешетки кислородных октаэдров.

В связи с этим представляет особый интерес изучение температурног поведения полос поглощения сегнетоэлектриков типа перовскита.

При температурных измерениях спектра поглощения $BaTiO_3$ [6] был замечено, что полоса деформационных колебаний не обнаруживает никаких характерных «сегнетоэлектрических» признаков, поэтому все внимани было сосредоточено на изучении температурного поведения полосы валентных колебаний. Как правило, валентная полоса сегнетоэлектрических перовскитов заметно уширена и имеет тонкую структуру. На рис. 1 представлены для сравнения полосы поглощения сегнето- и антисегнетоэлектриков $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ и WO_3 и несегнетоэлектрика $SrSnO_3$ с сравнительно узкими и симметричными полосами.

В [6] было описано температурное поведение валентной полосы $BaTiO_3$ показавшее, что ее тонкая структура претерпевает существенные изменения. Еле заметный при комнатной температуре уступ валентной полосы при повышении температуры довольно четко выделяется в отдельную уз-

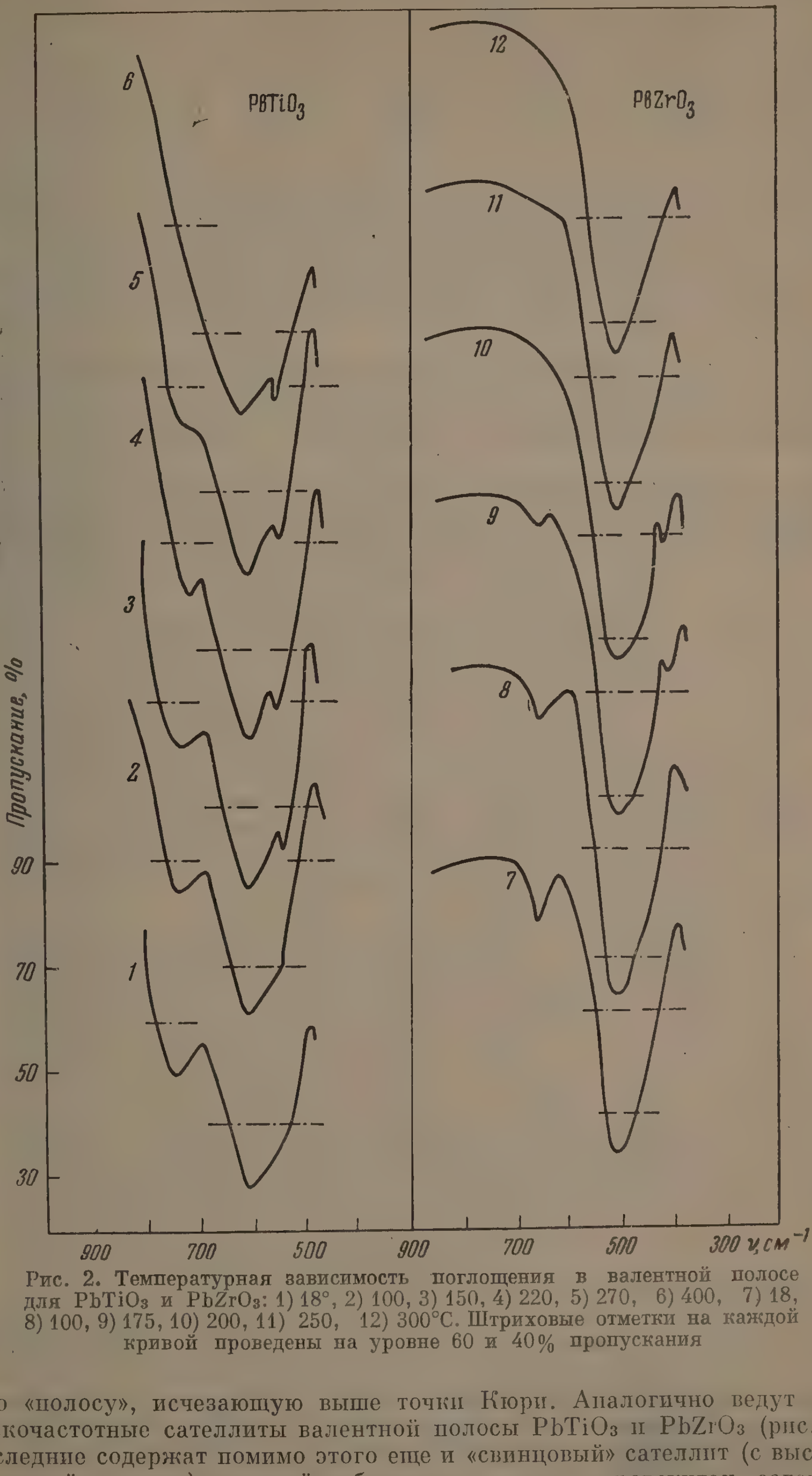


Рис. 2. Температурная зависимость поглощения в валентной полосе для PbTiO$_3$ и PbZrO$_3$: 1) 18°, 2) 100, 3) 150, 4) 220, 5) 270, 6) 400, 7) 18, 8) 100, 9) 175, 10) 200, 11) 250, 12) 300°C. Штриховые отметки на каждой кривой проведены на уровне 60 и 40% пропускания

кую «полосу», исчезающую выше точки Кюри. Аналогично ведут себя низкочастотные сателлиты валентной полосы PbTiO$_3$ и PbZrO$_3$ (рис. 2). Последние содержат помимо этого еще и «свинцовый» сателлит (с высокочастотной стороны), который наблюдается во всех перовскитах, содержащих свинец. Этот сателлит уменьшается по интенсивности при повышении температуры без каких-либо аномалий в точке Кюри.

Когда нормальные колебания решетки, состоящей из жестких ионов, рассматриваются как гармонические, дипольный момент кристалла оказывается линейной функцией решеточных смещений. Различные решеточные волны не взаимодействуют друг с другом, электромагнитная волна взаимодействует независимо с каждой отдельной решеточной волной и может быть поглощена при выполнении условий относительно частоты, волнового числа и поляризации. В этом приближении инфракрасный спектр состоял бы из узких линий. Но опыт показывает, что в инфракрасных спектрах поглощения наблюдаются широкие полосы, сопровождающиеся часто побочными максимумами с одной или с обеих сторон.

Хуанг Кунь [7] впервые показал, что за конечную ширину полосы ответственны члены третьего порядка потенциала $V = \frac{1}{2}\sum c_{ij}q_iq_j + \sum c_{ijk}q_iq_jq_k + \sum c_{ijkl}q_iq_jq_kq_l$, обеспечивающие канал связи между нормальными колебаниями, в то время как члены второго порядка дипольного момента $M = \alpha_0 q_0 + \sum \beta_{ij}q_iq_j + \sum \gamma_{ijk}q_iq_jq_k + \ldots$ ответственны за интенсивность боковых сателлитов. Бурштейн и др. [8], анализируя данные для различных ионных кристаллов, пришли к выводу, что интенсивность боковых полос и ширина основной полосы увеличиваются соответственно отклонению упругих констант от соотношений Коши и увеличению электронных поляризуемостей, т. е. в той же мере, как и деформируемость электронных оболочек. Такой параллелизм кажется весьма странным. Недавно Сцигети [9] показал, что нельзя рассматривать члены высокого порядка электрического момента независимо от членов высокого порядка потенциала, чем и удалось объяснить отмеченный выше параллелизм свойств полос поглощения и деформируемости электронных оболочек.

Из характера смещений ионов при различных нормальных колебаниях решетки $BaTiO_3$ [1, 2] следует, что именно для валентных колебаний октаэдра $Ti(O/2)_6$ существенна большая нелинейность дипольного момента, обусловливающая уширение этой полосы и появление побочных максимумов поглощения. Таким образом, температурное поведение сателлитов непосредственно указывает на температурную зависимость деформируемости электронных оболочек.

Кроме только что отмеченных, никаких других проявлений сегнетоэлектричества не было обнаружено, по крайней мере на двух колебаниях октаэдра. Имеются некоторые экспериментальные основания ожидать, что и третья полоса поглощения, отвечающая внешним трансляционным колебаниям подрешетки ионов Ва относительно подрешетки из кислородных октаэдров, не будет обладать аномальным температурным поведением (например, частотным дрейфом). Очень желательны в связи с этим прямые наблюдения температурного поведения этой полосы.

Автор пользуется случаем выразить благодарность С. П. Рубцовой, принимавшей участие в температурных измерениях спектров поглощения.

Ростовский-на-Дону гос. университет

Литература

1. Last J. T., Phys. Rev., **105**, 1740 (1957).
2. Яценко А. Ф., Изв. АН СССР, Сер. физ., **22**, 1456 (1958).
3. Яценко А. Ф., Рабкин Л. М., См. настоящий нормер журнала, стр. 1314
4. Андерсон П., Физика диэлектриков (Тр. II Всесоюзной конференции, 1958 г.).— Изд. АН СССР, М., 1960.
5. Гинзбург В. Л., Физ. тв. тела, **2**, 2031 (1960).
6. Яценко А. Ф., Физика диэлектриков (Тр. II Всесоюзной конференции 1958 г.).— Изд. АН СССР, М., 1960.
7. Борн М., Хуанг Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток.— Изд. АН СССР, М., 1958.
8. Burstein E., Oberly J. J., Plyler E. K., Proc. Indian Acad. Sci., **28**, 338 (1948).
9. Szigetti B., Proc. Roy. Soc., **A252**, № 1269, 217 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. Ф. ЯЦЕНКО и Т. П. ПОПОВА

НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА БАРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

В литературе [1—3] появились сообщения, что титанат бария, содержащий различные добавки окислов редкоземельных элементов (TR), обладает интересными электрическими свойствами. Эти особенности, возможно, обусловлены наличием достраивающейся 4*f*-оболочки у атомов активатора (TR).

Для изучения влияния добавок TR на электрические свойства $BaTiO_3$ были изготовлены образцы, содержащие от 0,1 до 3 мол.% следующих одиннадцати окислов TR: Sm_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Y_2O_3. Tb_2O_3, Dy_2O_3, Er_2O_3, Lu_2O_3, Tu_2O_3, Yb_2O_3, Gd_2O_3 (см. таблицу)

Некоторые характеристики $BaTiO_3$ с добавками

Добавка TR	Содержание добавки, %	ε_0	ε_θ	$\frac{\varepsilon_\theta}{\varepsilon_0}$	tg δ	θ, °C	E, eV
Sm	0,1	2575	5770	2,24	0,175	130	0,24
	0,3	1900	6120	3,22	0,078	130	0,74
	1	2850	5700	2	0,09	98	0,7
	3	5020	6350	1,27	0,78	41	0,78
Pr	0,1	1500	7850	5,24	0,09	122	0,84
	0,3	2300	6750	2,9	0,099	119	0,8
	1	3100	4500	1,45	0,098	100	0,7
	3	3650	3950	1,08	0,072	45	0,6
Yb	0,1	1670	3900	2,33	—	124	0,3
	0,3	1900	3800	2	—	124	0,77
	1	1500	3450	2,3	—	96	0,6

Технология изготовления образцов была обычной: утильный обжиг при 1280° и окончательное спекание при 1380° в течение 1 ÷ 2 час. Следует отметить, что образцы титаната бария с добавками TR плохо спекаются и увеличение температуры окончательного обжига не всегда приводит к полному спеканию. Еще труднее внедряются TR в готовый $BaTiO_3$, даже при повышенных температурах.

В большинстве случаев небольшие добавки TR сильно стабилизируют тетрагональную фазу. Так, даже из расплава не удалось получить гексагональный $BaTiO_3$ с 0,5% Pr и Sm, и только в случае 0,3% Gd и 0,1% Yb наблюдался частичный переход в гексагональную фазу.

Для всех образцов были сняты кривые температурного хода диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь при $V = 50$ V, $\nu = 1000$ Hz.

Значение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре ε_0 и в точке Кюри ε_0, tgδ, температура Кюри θ, а также отношение $\frac{\varepsilon_\theta}{\varepsilon_0}$ приведены в таблице. Как видно из таблицы, сильное смещение точки Кюри имеет место для образцов, содержащих Sm_2O_3, PrO_2 и Yb_2O_3, для которых добавка 1 мол.% окисла TR смещает точку Кюри примерно на 25 ÷ 30° в низкотемпературную область. Наличие линейчатого спектра люминесценции [4], плавное изменение параметров решетки и закономерное смещение точки Кюри говорят о том, что в этом случае образовался твердый раствор.

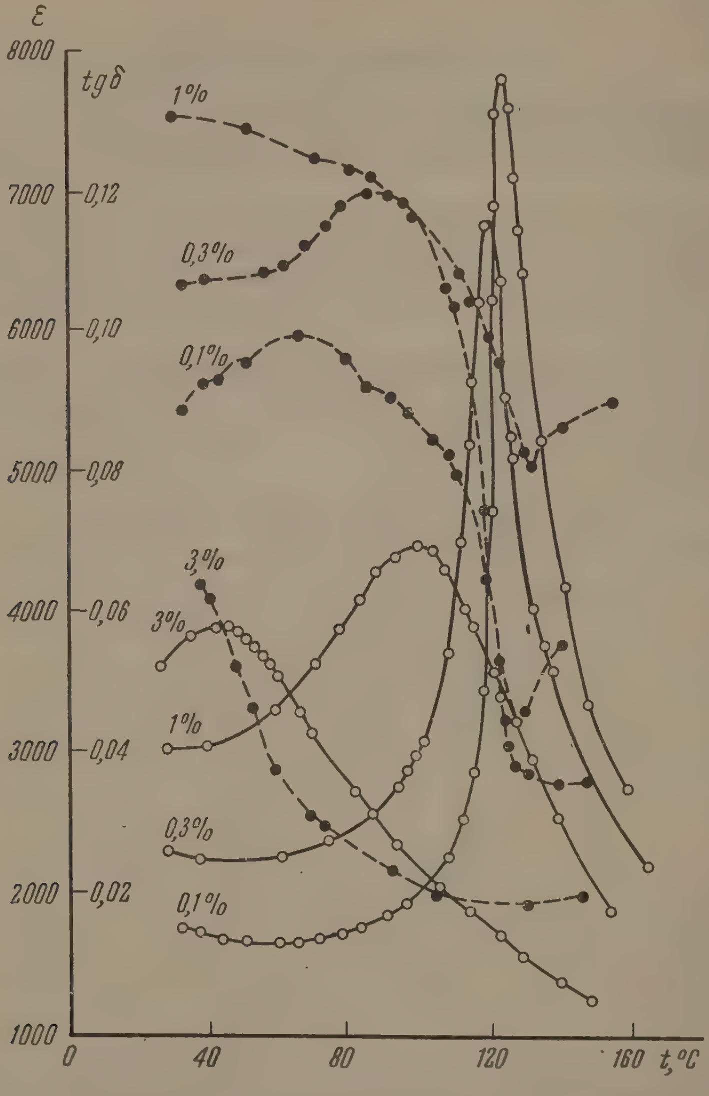


Рис. 1. Температурная зависимость ε и tg δ для образцов $BaTiO_3$ с различным содержанием Pr

Большинство исследованных составов имеет высокую диэлектрическую проницаемость, но вместе с тем некоторые из них имеют значительные потери. С увеличением процентного содержания TR наблюдается уменьшение отношения $\frac{\varepsilon_\theta}{\varepsilon_0}$ (см. таблицу), расширение и понижение максимума ε (рис. 1).

Наличие добавок TR сказывается на температурном ходе сопротивления. Сопротивление измерялось на мегометрах ТО-1 и Ф-57. Для устранения поверхностных эффектов образцы перед измерением длительно прогревались и смазывались в горячем состоянии маслом.

По характеру изменения сопротивления с температурой исследуемые составы различались следующим образом. Образцы, содержащие относиельно большие добавки окислов (1 ÷ 3%), имеют график температурной ависимости сопротивления такой же, как и для чистого $BaTiO_3$— экспоенциальное падение сопротивления с температурой (энергия активации казана в таблице). Образцы, содержащие 0,1% Sm_2O_3, 0,1 Er_2O_3, 0,1% Tb_2O_3 и 0,1% Nd_2O_3, дают возрастание сопротивления в точке Кюри на

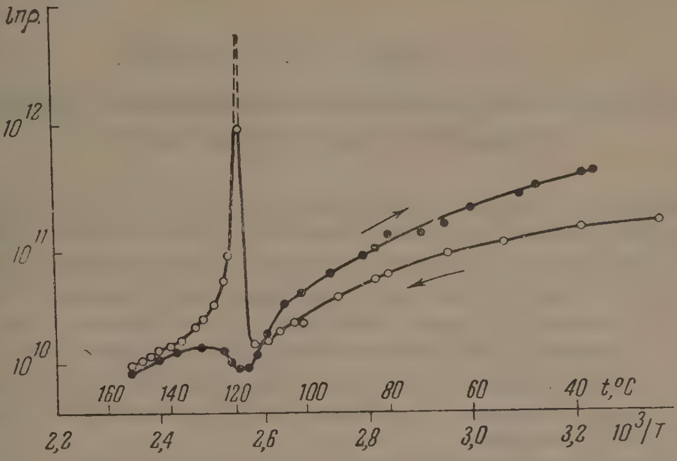


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления для образца, содержащего 0,1% Sm (прямой и обратный ход)

несколько порядков. При охлаждении (обратный ход) для этих составов наблюдался минимум сопротивления (рис. 2). Небольшой пик сопротивления в точке Кюри наблюдался для образцов, содержащих 0,3 Tb, 0,3 Nd, 0,3 Er и 0,3 Tu.

При более внимательном наблюдении выяснилось, что в «максимуме» сопротивления в точке Кюри ток через образец не только падает до нуля, но и меняет направление. По-видимому, описанное явление является результатом резкого изменения поляризации, причем этот эффект наиболее резко выражен в составах $BaTiO_3$, с добавками окислов Sm_2O_3, Nd_2O_3, Er_2O_3 и Tb_2O_3 в количестве 0,1 мол.%. При добавках TR в большем и меньшем количествах, так же как и в чистом $BaTiO_3$, не наблюдается мак» симума сопротивления. Явление резкого возрастания «сопротивления» в точке Кюри может иметь практическое значение.

Физико-математический факультет
Ростовского-на-Дону гос. университета

Литература

1. Harman G. G., Phys. Rev., **106**, 6 (1957).
2. Saburi O., J. Phys. Soc. Japan, **14**, 9, 1159 (1959).
3. Богданов С. В., Рассушин В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **24**, № 10, 1247 (1960).
4. Яценко А. Ф., Рабкин Л. М., см. настоящий номер журнала, стр. 1314.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

А. Ф. ЯЦЕНКО и Л. М. РАБКИН

ЗОНДИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ РЕШЕТКИ $BaTiO_3$ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

Для выяснения природы сегнетоэлектричества большое значение имее изучение кристаллического поля решетки, действующего на отдельны ионы. В ряде работ [1, 2] эти поля рассчитывались различными методами В данной работе предпринята попытка экспериментального зондировани этих полей. Примененный нами метод может быть также использован для нахождения колебательных частот решетки из наблюдения электронно-колебательных переходов, может служить удобным способом контроля за ходом реакции в твердом состоянии и может способствовать решени других подобных вопросов.

Для решения этих задач нами были использованы редкоземельные элементы (TR), вводимые в малых концентрациях (менее 0,5 мол. %) в кристаллическую решетку в качестве зондов-«вольтметров». При этом используется способность TR давать линейчатые спектры люминесценции даже в твердом состоянии. Это связано, как известно, с наличием у TR внутренней достраивающейся $4f$-оболочки, заэкранированной от внешних воздействий $5s^2 5p^6$-электронами. При этом дополнительная энергия $4f$-электронов в поле кристаллической решетки существенно меньше энергии спин-орбитального взаимодействия, что дает основание для рассмотрения кристаллического поля как слабого возмущения. Величина кристаллического поля проявляется не только в величине расщепления уровней, но и в понижении всех термов, а следовательно, и в общем смещении всего спектра в красную сторону. Полнота снятия вырождения уровней в кристаллическом поле определяется его симметрией. Последнее скажется также и на интенсивности: при нахождении иона TR в центре инверсии дипольные переходы запрещены, поэтому спектр иона TR будет весьма слабым, а при отсутствии центра инверсии вынужденные дипольные переходы разрешены, что приводит к большей интенсивности спектра.

При внедрении примесных ионов в решетку создаются местные искажения, которые совместно с самими ионами TR образуют центр люминесценции определенной структуры. Прежде чем использовать такие ионы как зонды кристаллического поля, необходимо выяснить структуру центра люминесценции. Расположение и общий вид спектра люминесценции ионов TR в $BaTiO_3$ указывают на то, что люминесцируют трехзарядные ионы TR. При замещении Ti^{4+} или Ba^{2+} ионами TR^{3+} можно было бы ожидать появления соответственно дырки или электрона, сопровождающих центр люминесценции. Возможно и такое строение центра, когда сразу два иона TR^{3+} замещают ближайшие ионы Ba^{2+} и Ti^{4+}. В этих трех случаях мы бы имели точечную симметрию C_{4v} или C_{3v}. Однако наблюдаемые отчетливые спектры люминесценции указывают на то, что ионы TR занимают узлы решетки с точечной симметрией O_h. Остается предположить, что ионы TR^{3+} замещают ион Ti без локального искажения точечной симметрии.

В $SrTiO_3$ и выше точки Кюри в $BaTiO_3$ ионы TR занимают положения с симметрией O_h; поэтому статический потенциал $V(r, \theta, \varphi)$ должен удовлетворять операторному уравнению $\widetilde{O}_h V(r, \theta, \varphi) = V(r, \theta, \varphi)$, где

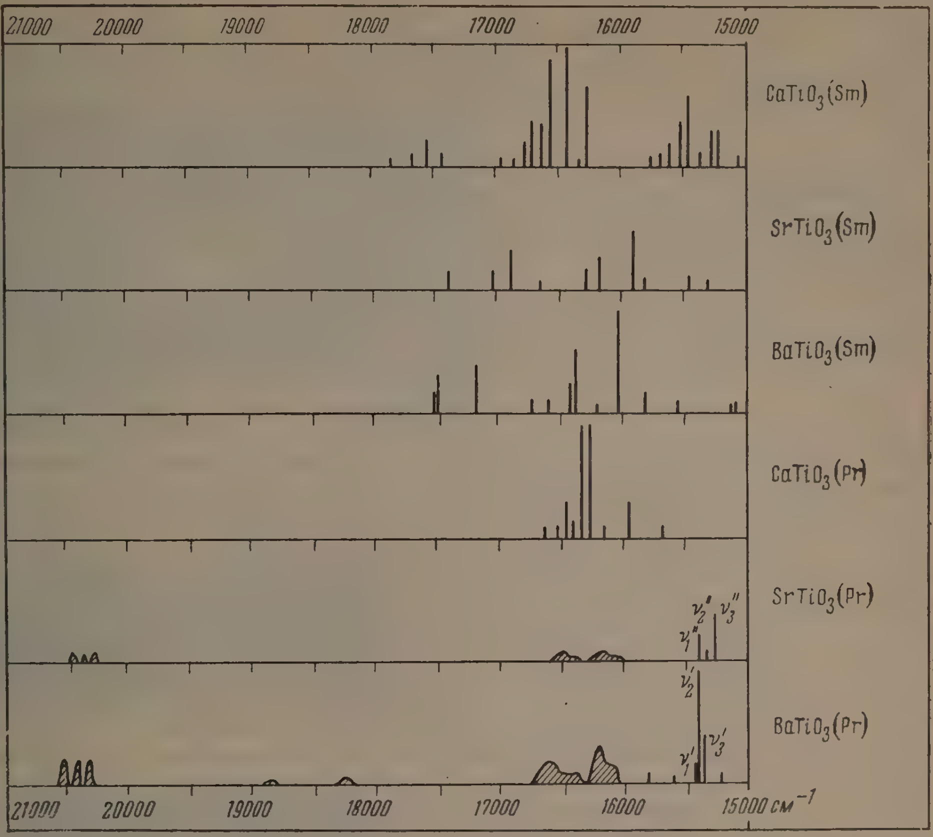


Рис. 1. Спектры люминесценции титанатов Ba, Sr и Ca, активированных празеодимом и самарием

$\widetilde{O}_h$ — оператор всех элементов симметрии группы O_h. Отсюда, представляя потенциал $V(r,\ \theta,\ \varphi)$ в виде разложения по пространственным гармоникам, имеем

$$V(r,\theta,\varphi) = A_4^0 \Big[\sum_k r_k^4 Y_4^0\,(\theta_k\varphi_k) + 5 \sum_k r_k^4 Y_4^4\,(\theta_k\varphi_k) \Big] + V(\omega t),$$

где $V(\omega t)$ — динамическая часть потенциала, обусловленная тепловыми колебаниями решетки. Члены шестого порядка опущены, так как они вносят вклад в потенциал на несколько порядков меньший, чем члены четвертого порядка [3]. Таким образом, для определения $V(r,\ \theta,\ \varphi)$ помимо соображений симметрии необходимо знать одну константу A_4^0, которая может быть определена либо прямыми расчетами, либо из сопоставления матричных элементов типа $\langle SLJM\,|\,V\,|\,S'L'J'M'\rangle$ с наблюдаемым спектром. Поскольку оба пути связаны с большими вычислительными трудностями, эти результаты будут сообщены дополнительно.

При переходе через точку Кюри симметрия поля понижается от O_h до C_{4v} и теряется центр инверсии. В связи с этим в выражении для потенциала появляются члены второй и нечетных степеней. Члены второй степени сказываются на увеличении расщепления, а члены нечетных степеней — в повышении общей интенсивности и особенно отдельных переходов.

Как видно из рис. 1, общая картина спектра для $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ сохраняется; однако имеются существенные различия в общей интенсивности люминесценции и наблюдается изменение положения ряда линий. В целом люминесценция у $BaTiO_3$(TR) в несколько раз ярче, чем у $SrTiO_3$(TR).

Линия $\nu_2' = 15390$ см$^{-1}$, наиболее интенсивная в спектре $BaTiO_3(Pr)$, в $SrTiO_3(Pr)$ ($\nu_2'' = 15340$ см$^{-1}$) резко ослабевает, что особенно видно при сопоставлении ее с интенсивностью линий ν_1 и ν_3, расположенных рядом.

Кроме того, при переходе к $SrTiO_3(Pr)$ наблюдается смещение спектра в длинноволновую область, особенно заметное по линиям ν_1, ν_2 и ν_3. Та же картина наблюдается и для $BaTiO_3(Sm)$ и $SrTiO_3(Sm)$. У $SrTiO_3(Sm)$ весь спектр сдвинут в длинноволновую область, и расщепление линий больше, чем у $BaTiO_3(Sm)$.

Особый интерес представляло проследить изменение спектра люминесценции при переходе через точку Кюри. Температурные съемки люминесценции $BaTiO_3(Pr)$ показали, что отношение интенсивностей линий ν_2 и ν_1 $\left(\varkappa = \frac{I_{\nu_2}}{I_{\nu_1}}\right)$, характеризующее асимметрию электронного облака, плавно уменьшается при прохождении через точку Кюри и становится меньше единицы (симметрия O_h) только при $150 \div 160°$. Следует отметить, что наблюдение спектров люминесценции при $t = 100 \div 150°$ затруднено вследствие колебательного уширения линий и температурного тушения люминесценции, что лишает возможности наблюдать изменение штарковского расщепления при 127°, наблюдавшееся при третьем фазовом переходе в [4]. Прохождение через точку Кюри можно осуществить и при комнатной температуре, наблюдая люминесценцию системы твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3(Pr)$. Чтобы условия возбуждения и съемки спектров для всех образцов системы были одинаковы, их укладывали в столбик в порядке роста концентрации $SrTiO_3$ и их люминесценция регистрировалась одновременно для всего столбика.

По рис. 2 легко проследить характерный сдвиг линий в длинноволновую область при увеличении концентрации $SrTiO_3$. Кроме того, бросается в глаза резкое уменьшение общей интенсивности люминесценции, начиная с образцов, точка Кюри которых находится ниже комнатной температуры, и особенно уменьшение интенсивности линии $\nu_2' = 15\,390$ см$^{-1}$.

Добиться свечения TR в $PbTiO_3$ пока не удалось: этот состав разлагается при температурах, необходимых для внедрения редкоземельных ионов в кристаллическую решетку.

Pr и Sm, введенные в $CaTiO_3$, дали очень интенсивную люминесценцию с большим числом линий в видимой области.

Была сделана попытка проследить при помощи изучения люминесценции за ходом образования твердых растворов $(Ba,Ca)TiO_3$. Для этого смеси с различным содержанием $BaTiO_3$ и $CaTiO_3$ активировались Sm. В области концентраций $CaTiO_3$ от 25 до 75% наблюдается яркая люминесценция, спектр которой соответствует свечению Sm в $CaTiO_3$, указывая на присутствие непрореагировавшего $CaTiO_3$.

Из полученных спектров можно заключить, что ион TR замещает ион кристаллической решетки, находящийся в поле кубической симметрии, т. е. Ti или Ba. Для однозначного определения местоположения необходима очень тонкая оценка отношения коэффициентов A_6^0/A_4^0, которое должно быть различным при различных координационных числах. Но ряд других соображений, а именно: факт существования перовскита $BaPrO_3$ [5], сильная зависимость положения точки Кюри от концентрации Br [6], учет зарядности и ионного радиуса — позволяют заключить, что ион Pr замещает ион Ti.

В силу O_h-симметричного положения TR в $SrTiO_3$ интенсивность спектра весьма мала и обусловлена скорее динамической частью потенциала $V(\omega t)$, чем квадрупольным или магнитным излучением. В системе твердых растворов $(Ba,Sr)TiO_3$ спектр остается достаточно слабым для всех несегнетоэлектрических составов; для сегнетоэлектрических составов интенсивность резко возрастает.

К докл. А. Ф. Яценко и Л. М. Рабкина

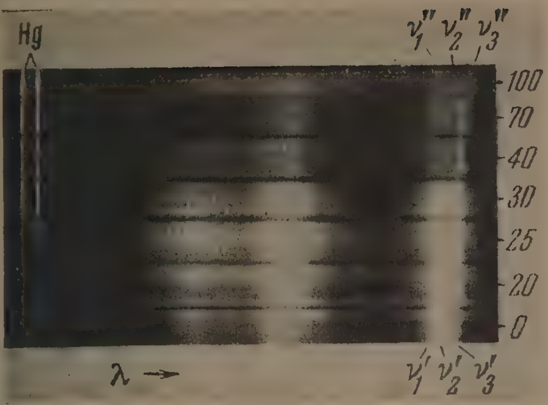


Рис. 2. Спектр люминесценции Pr^{3+} в системе твердых растворов (Ba, Sr) TiO_3 (справа указано содержание $SrTiO_3$ в $BaTiO_3$ в мол. %).

К докл. Э. В. Стауэра, к стр. 1350

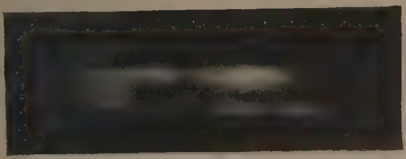


Рис. 2. Свечение образца титаната бария, 4×

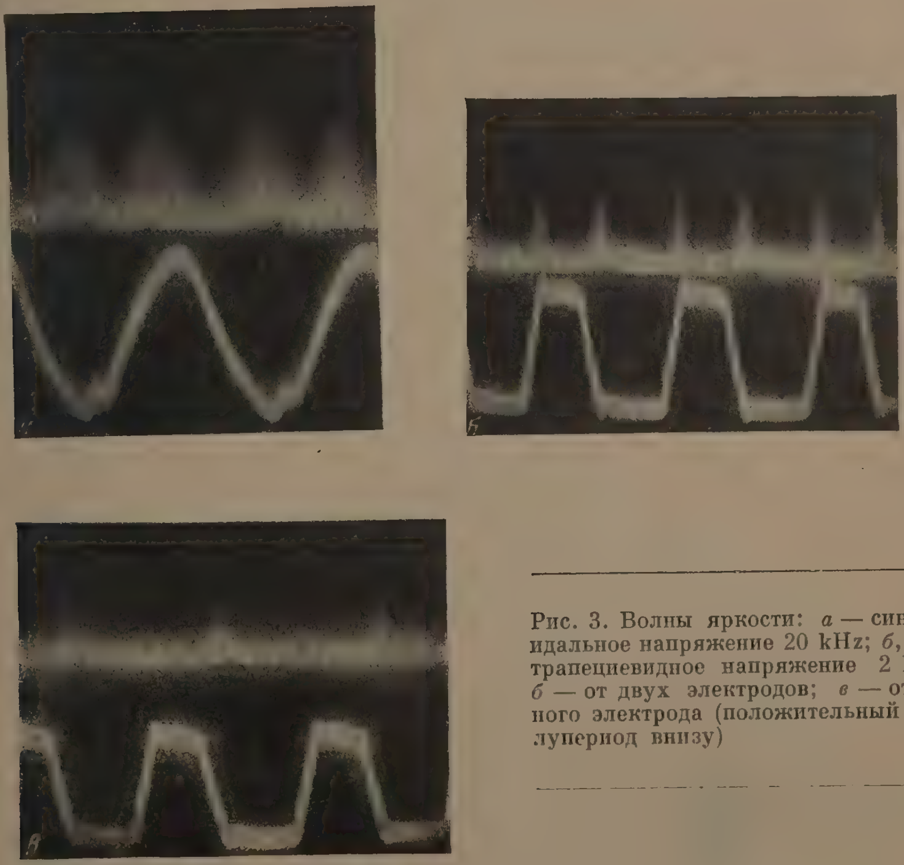


Рис. 3. Волны яркости: *а* — синусоидальное напряжение 20 kHz; *б*, *в* — трапециевидное напряжение 2 kHz: *б* — от двух электродов; *в* — от одного электрода (положительный полупериод внизу)

Небольшое понижение симметрии от O_h к C_{4v} при переходе через точку Кюри почти не сказывается на штарковском расщеплении уровней, но очень сильно влияет на интенсивность некоторых линий за счет вынужденных дипольных переходов при потере центра инверсии. К потере центра инверсии наиболее чувствительной оказалась линия с $\nu_2' = 15390$ см$^{-1}$, соответствующая переходу $^1D_2 - {}^3H_4$.

Как положение спектра, так и величина расщепления показывают, что кристаллическое поле в $SrTiO_3$ несколько больше, чем в $BaTiO_3$, и непрерывно меняется в системе твердых растворов приблизительно по линейному закону. Эти же выводы подтверждаются и на спектрах самария в $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$.

Температурные изменения спектра Pr в $BaTiO_3$ и изучение системы твердых растворов $(Ba,Sr)TiO_3$ показали (линия с $\nu_2' = 15390$ см$^{-1}$), что дипольные переходы разрешены и выше точки Кюри на протяжении 15 ÷ 20°, свидетельствуя о том, что электронное облако выше точки Кюри остается поляризованным и сохраняет O_h-симметрию лишь статистически.

Из литературы известно [7], что спектр Pr более чувствителен к изменению кристаллического поля, чем спектр Sm. В нашем же случае спектр Sm претерпевает большие изменения при переходе от $BaTiO_3$ к $SrTiO_3$, чем спектр Pr.

На два порядка большая интенсивность спектра TR в $CaTiO_3$ указывает на возможность дипольных переходов с очень большой силой осциллятора, вызванных резко асимметричным положением иона TR в $CaTiO_3$.

Выводы

1. Метод редкоземельных зондов дает возможность определять потенциальную функцию кристаллического поля (величину и симметрию).
2. Наличие четкого спектра люминесценции является хорошим критерием образования твердого раствора замещения $Ba(TRTi)O_3$.
3. Уже качественное рассмотрение дало возможность сопоставить поля в $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$ и наблюдать изменения, происходящие при фазовом переходе. В частности, установлено, что выше точки Кюри электронное облако центрального иона октаэдра остается еще сильно поляризованным.
4. Применение этого метода может помочь при решении ряда технологических задач (например, при изучении образования твердых растворов $(Ba, Ca)TiO_3$ и других реакций в твердом состоянии). Применение его совместно с рентгеноструктурным и другими методами облегчит расшифровку кристаллических структур.

Физико-математический факультет
Ростовского-на-Дону гос. университета

Литература

1. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Соловьев С. П., Иванова В. В., Кристаллография, **4**, вып. 2, 255 (1959).
2. Жданов Г. С., Соловьев С. П., Веневцев Ю. Н., Кристаллография, **2**, вып. 5, 639 (1957).
3. Афанасьева Н. В., Оптика и спектроскопия, 5, № 6, 629 (1958); Диссертация, ЛПИ им. Герцена, Л., 1953.
4. Osima K., HauakawaS., Nagano H., Nagusa M., J. Chem. Phys **24**, № 4, 903 (1956).
5. Naray-Szabo J., Pbul. Univ. Tech. Sci, Budapest, **1**, 30 (1947).
6. Яценко А. Ф., Попова Т. П., см. настоящий номер журнала, стр. 1311.
7. Ельяшевич М. А., Спектры редких земель.— ГТТИ, 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. П. КОНСТАНТИНОВА, И. М. СИЛЬВЕСТРОВА, Л. А. ШУВАЛОВ
и В. А. ЮРИН

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОСЕЛЕНИТА ЛИТИЯ

Гидроселенит лития $LiHSeO_3 \cdot H_2SeO_3$ (ГСЛ) образует кристаллы моноклинной системы с пространственной группой P_n. Как сегнетоэлектрик он был впервые описан в работе [1]. Спонтанная поляризация ГСЛ, по данным этой работы, составляет 15 мкк $см^{-2}$, коэрцитивное поле 1400 $V см^{-1}$.

Синтез ГСЛ нами проводился согласно соотношению

$$2\,H_2SeO_3 + LiOH = LiHSeO_3 \cdot H_2SeO_3 + H_2O.$$

При синтезе пришлось встретиться с рядом трудностей. Одной из них была неустойчивость селенистой кислоты и ее соединений при температурах выше 50°. При сливании растворов селенистой кислоты и гидроокиси лития выделяется большое количество теплоты, вызывающее разогрев раствора и выпадение из него осадка красного аморфного селена. Поэтому синтез необходимо проводить медленно при непрерывном охлаждении и перемешивании. В процессе перекристаллизации ГСЛ испарение растворителя проводилось при комнатной температуре. Наличие в воздухе SO_2 или SO_3 тоже вредно сказывается на устойчивости растворов ГСЛ.

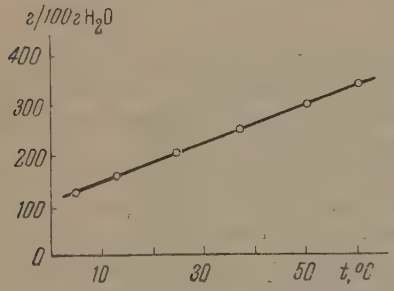


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости ГСЛ

Приведенная на рис. 1 температурная зависимость растворимости гидроселенита лития показывает, что кристалл может быть выращен методом снижения температуры в обычных лабораторных кристаллизаторах [2].

Растворы ГСЛ обладают большой вязкостью и выдерживают большие пересыщения. При малых пересыщениях из точечной затравки растут тонкие пластинки с шириной по оси *b* и длиной по оси *c*. Поверхности таких пластинок искривлены и покрыты большим числом холмиков роста. При переохлаждении насыщенного раствора на $5 \div 6°$ эти закругленные грани выклиниваются и появляются грани ромбической призмы (110). В кристаллизаторах емкостью 700 $см^3$ в течение 3 суток удавалось вырастить кристаллы весом до 100 Г (рис. 2).

К числу трудностей, которые встретились при выращивании монокристаллов ГСЛ, следует отнести растрескивание кристалла по плоскости спайности при росте. Избежать этого затруднения удалось дополнительной очисткой исходного вещества и выращиванием кристаллов при больших пересыщениях.

Согласно нашим измерениям, температура плавления ГСЛ равна 110,5°. Плотность ρ, измеренная пикнометрически, составляет 3,185 г $см^{-3}$. Измерение углов между гранями при использовании значений постоянных решетки, приведенных в работе [1], дало нам возможность установить, что наиболее развитыми гранями кристалла являются четыре грани ромбической призмы (110) и два пинакоида ($\bar{1}01$) и ($10\bar{1}$).

Как упоминалось выше, кристалл ГСЛ является моноклинным. Угол моноклинности равен 105°. Кристалл имеет совершенную спайность. Нами была принята следующая ориентировка кристаллографических осей. За ось *b* мы принимаем перпендикуляр к плоскости спайности. Оси *a* и *c* лежат в плоскости спайности под углом 105° друг к другу и совпадают с направлениями естественных ребер кристалла (рис. 3). Плоскость спайности кристалла совпадает с единственным элементом симметрии — плоскостью симметрии.

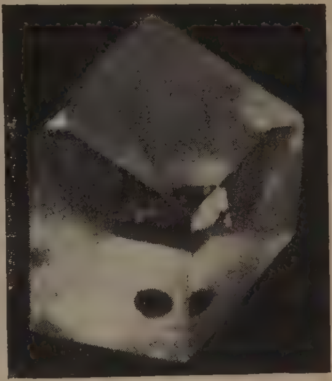


Рис. 2. Внешний вид кристалла ГСЛ (вес кристалла 100 Г)

Основной трудностью в исследовании кристаллов ГСЛ явилось определение полярного направления. В работе [1] в качестве полярного указывается лежащее в плоскости спайности направление [$40\bar{1}$], которое в соответствии с нашим выбором осей располагается под углом —65° к оси *c* *. В связи с тем, что в указанной работе полярное направление обозначено недостаточно четко, нами были исследованы зависимости диэлектрической проницаемости ε'_{33}, спонтанной поляризации P_s и коэрцитивного поля E_c от направления в кристалле. Для измерения ε'_{33}, P_s и E_c были вырезаны пластинки, нормали к главным плоскостям которых лежали в плоскости спайности по разным направлениям. Результаты измерений приведены в таблице.

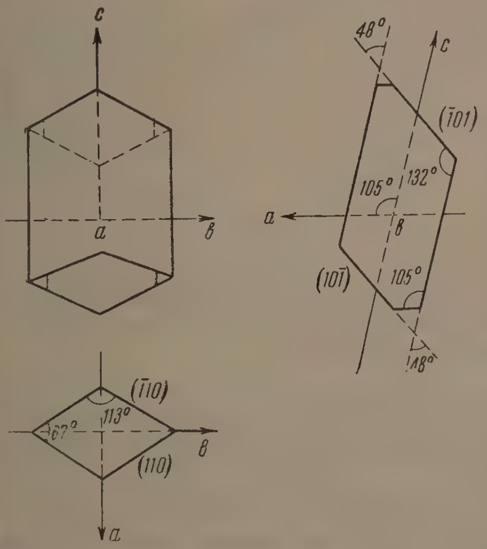


Рис. 3. Ориентировка кристаллографических осей в кристалле ГСЛ и положение основных граней. Справа изображено сечение кристалла по плоскости спайности

Зависимость ε'_{33} и P_s от направления представлена на рис. 4, из которого видно, что максимальные значения ε'_{33} и P_s наблюдаются в кристалле ГСЛ по разным направлениям (—50° к оси *c* для ε'_{33} и —90° к оси *c* для P_s). Ни одно из этих направлений не совпадает с указанным в [1] направлением [$40\bar{1}$]. Для определения точного положения полярного направления в кристалле ГСЛ необходимы, по-видимому, дополнительные исследования.

На рис. 4 приведены также петли гистерезиса ГСЛ, наблюдающиеся по различным направлениям в кристалле. Наиболее симметричные и прямоугольные петли наблюдались в срезах, параллельных грани (101), нормаль к которой расположена в плоскости спайности под углом — 42° к оси *c*. В направлении же, соответствующем максимальному значению спонтан-

---

* Содержащееся в работе [1] ошибочное утверждение о том, что полярное направление должно совпадать с перпендикуляром к плоскости (001), по-видимому, является следствием опечатки.

Измеряемая величина	+35°	+15°	0°	−10°	−42°	−54°	−72°	−90°	−105°	−115°
ε'_{33}	19,4	21÷25,5	—	31,5	43,5÷45	44,5÷44,7	39,9	33,4	—	—
P_s, мкк см$^{-2}$	0	0	0,16	6,45	7,6÷9,6	9,45÷9,7	10,2÷10,5	10÷13	9,0	5,0
E_c, V см$^{-1}$	Колеблется в пределах 1700÷2700									

ной поляризации, часто наблюдались искаженные, в частности двойные, петли гистерезиса. Эти искажения вызываются, по-видимому, примесями, поглощаемыми кристаллом при росте.

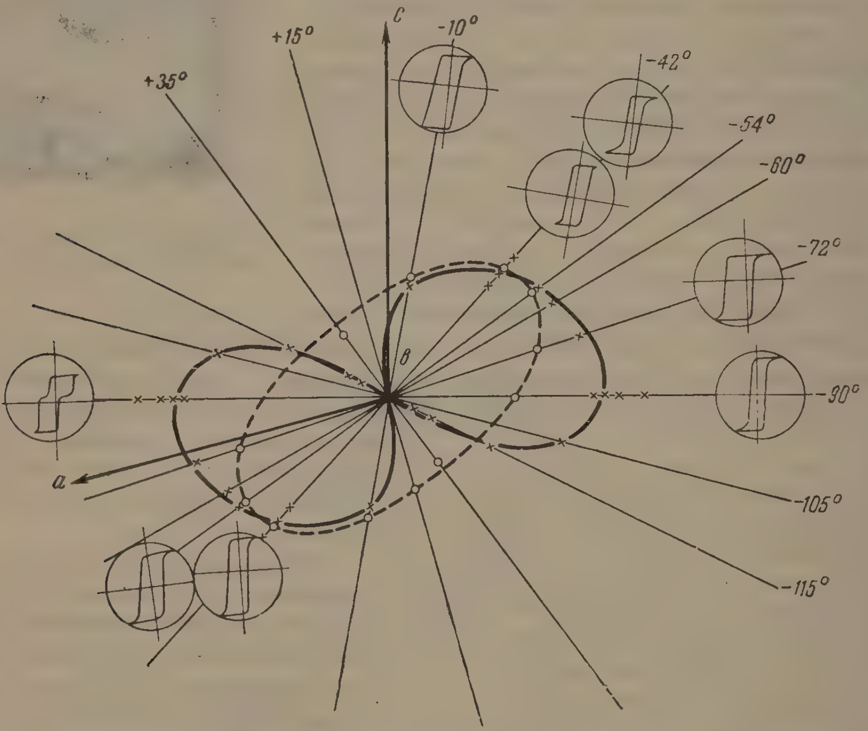


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости ε'_{33} (пунктир) и спонтанной поляризации P_s (сплошные линии) от направления в плоскости спайности (плоскость *ac*)

Значение диэлектрической проницаемости ε_{22} в направлении, перпендикулярном к плоскости спайности, оказалось равным 11,8, что совпадает с данными работы [1].

На пластинках с нормалями, составлявшими угол −42° с осью *c* (направление, близкое к направлению $\varepsilon'_{33_{\text{макс}}}$), нами были исследованы зависимости диэлектрической проницаемости, спонтанной поляризации и коэрцитивного поля от температуры, а также зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности переменного поля различной частоты (рис. 5—7).

Из рис. 5 видно, что при повышении температуры диэлектрическая проницаемость возрастает. По-видимому, подъем в значениях при повышенных температурах, приближающихся к температуре плавления, следует приписать увеличению проводимости образца. Ход температурной зависимости диэлектрической проницаемости аналогичен ходу зависимости, полученной в работе [1]; однако значения ε в нашем случае оказались более высокими.

Из рис. 6 следует, что спонтанная поляризация ГСЛ при повышении температуры непрерывно возрастает; при этом в отличие от многих сегнетоэлектриков увеличение спонтанной поляризации сопровождается не увеличением, а уменьшением коэрцитивного поля.

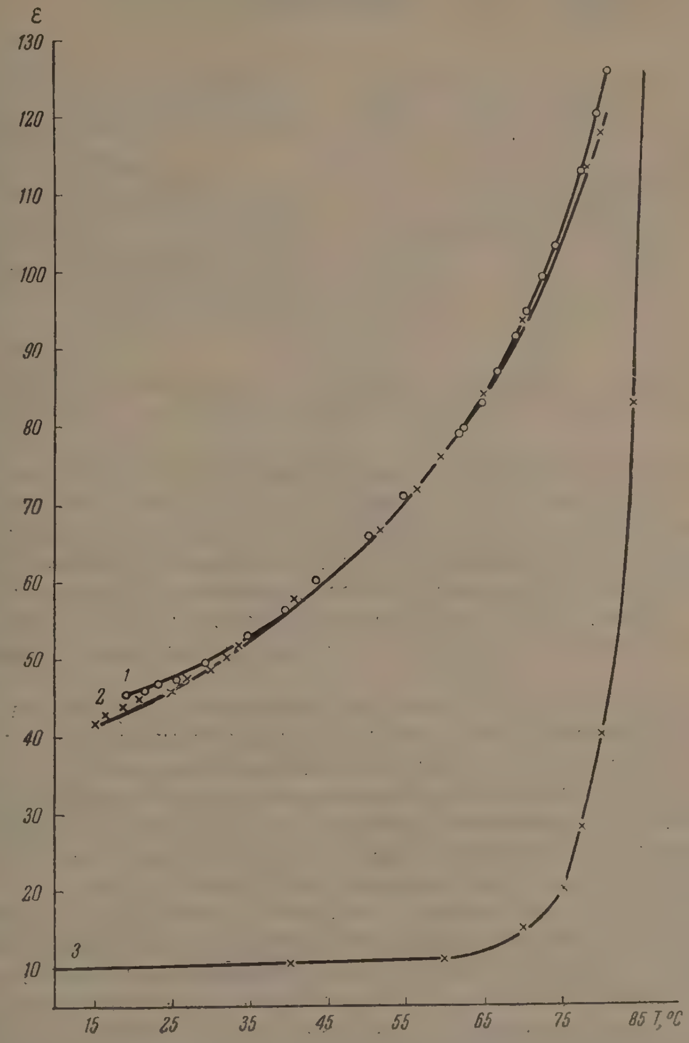
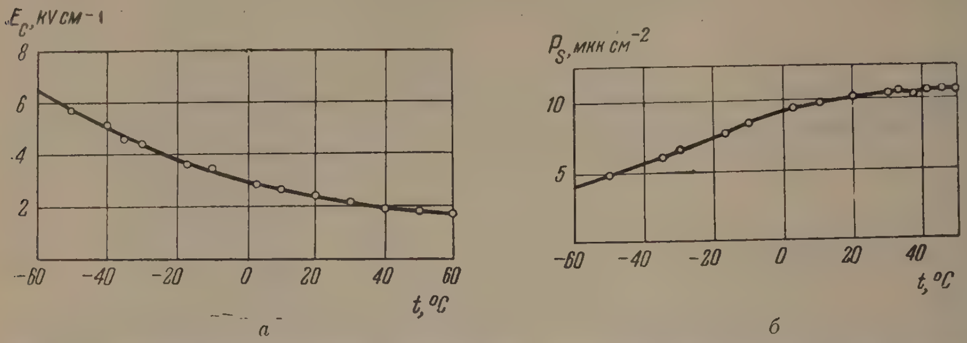


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости ГСЛ по разным направлениям от температуры: *1* — нормаль к пластинке лежит под углом —42° к оси *c* в плоскости спайности (напряженность поля 1,8 Vсм^{-1}, частота 1 kHz); *2* — та же пластинка (напряженность поля 5 V см^{-1}, частота 10 kHz); *3* — нормаль к пластинке перпендикулярна к плоскости спайности (напряженность поля 5 V см^{-1}, частота 1 kHz)

Из рис. 7 видно, что максимальное значение ε при увеличении переменного поля (кривая 1) достигается при $E_{\sim} = 3600$ V см^{-1}. В то же время при повторном измерении, выполненном через небольшой промежуток времени, необходимый для остывания образца $\varepsilon_{\text{макс}}$, достигается при $E_{\sim} \approx 2000$ V см^{-1}. Это обстоятельство является следствием имевшей место при первом измерении тренировки образца переменным полем.

Импульсная переполяризация кристаллов ГСЛ периодическими биполярными прямоугольными импульсами изучалась по той же методике, по которой исследовалась импульсная переполяризация кристаллов триглицинсульфата (ТГС) [2] и дейтерированного триглицинсульфата (ДТГС) [3]. Ввиду того, что нам пришлось использовать более длинные импульсы, установка, описанная в [4], была несколько изменена. В качестве генератора использовался ГИС-2 с усилителем мощности, имевшим несколько большее выходное сопротивление (∼ 300 Ω).



а б

Рис. 6. Зависимость спонтанной поляризации и коэрцитивного поля ГСЛ от температуры. Нормаль к пластинке лежит под углом —42° к оси *c* в плоскости спайности

Образцы, так же как при экспериментах с ТГС и ДТГС, изготовлялись в виде тонких пластинок (толщиной 0,15 ÷ 0,25 мм) с электродами в виде перекрестия. Оказалось, что электроды из напыленного в вакууме серебра очень быстро теряют металлическую проводимость. Поэтому использовались электроды из сусального серебра, которые не изменяются достаточно длительное время. Кроме того, ввиду ядовитости паров окиси селена образцы помещались в баллоны из-под пальчиковых ламп и герметизировались.

Так как кристаллы ГСЛ обладают большими потерями на гистерезис, было особенно важно иметь малые переключающиеся объемы для предупреждения перегрева [4]. Так, пластинки площадью 4 ÷ 5 мм² и толщиной 0,23 мм с полностью металлизированными главными гранями при переключении при комнатной температуре с частотой 5—10 kHz в течение долей секунды перегревались, пробивались и плавились; поэтому площадь электродов была, как правило, не больше 0,2 мм².

Большинство обследованных пластинок при переполяризации биполярными импульсами обнаруживало значительную униполярность. Значения максимальной плотности тока переключения $i_{\text{макс}}/S$ и обратного полного времени переключения $1/\tau_s$ оказались для пластинок с нормалью, лежащей в плоскости *ac* под углом —42°, больше, чем для пластинок той же толщины с нормалью под углом — 90°.

Даже при повышенных температурах (до 90° *) образцы имели полное переключение лишь при сравнительно больших длительностях подаваемых импульсов (30 ÷ 200 мксек) при амплитудах до 130 V (до 7 kV см⁻¹). Почти во всех случаях время нарастания импульса переключения $\tau_{\text{макс}}$ оказалось существенно меньше времени спада τ_d (в 6 ÷ 15 раз). Это показывает, что у обследованных образцов ГСЛ при относительно малых полях время образования зародышей было значительно больше времени движения доменных стенок **.

Поле активации, определяемое пересечением линейного участка кривых $i_{\text{макс}}/S = f(E)$ и $1/\tau_{\text{макс}} = f(E)$ с осью абсцисс при комнатной температуре и частоте повторения 150 Hz колебалась в пределах 3,8 ÷ ÷ 4,5 kV см⁻¹, а при 80° — в пределах 2,7 ÷ 3,3 kV см⁻¹. Подвижность

---

* При переключении при повышенных температурах электроды из сусального серебра быстро теряли металлическую проводимость.

** Такой результат расходится с последними данными Мерца и Фатуццо [5], ставшими нам известными при подготовке доклада к печати, и не укладывается в рамки развиваемых ими представлений.

, определенная по наклону примерно линейного участка кривой $/\tau_{\text{макс}} = f(E)$, при 20° была меньше 1 см^2 V^{-1} сек$^{-1}$, а при 80° — порядка см^2 V^{-1} сек$^{-1}$; проводимость переключения σ_s, определенная аналогич-ым образом, при 20° меньше $1 \cdot 10^{-3}$ Ω^{-1} см$^{-1}$, а при 80° — порядка

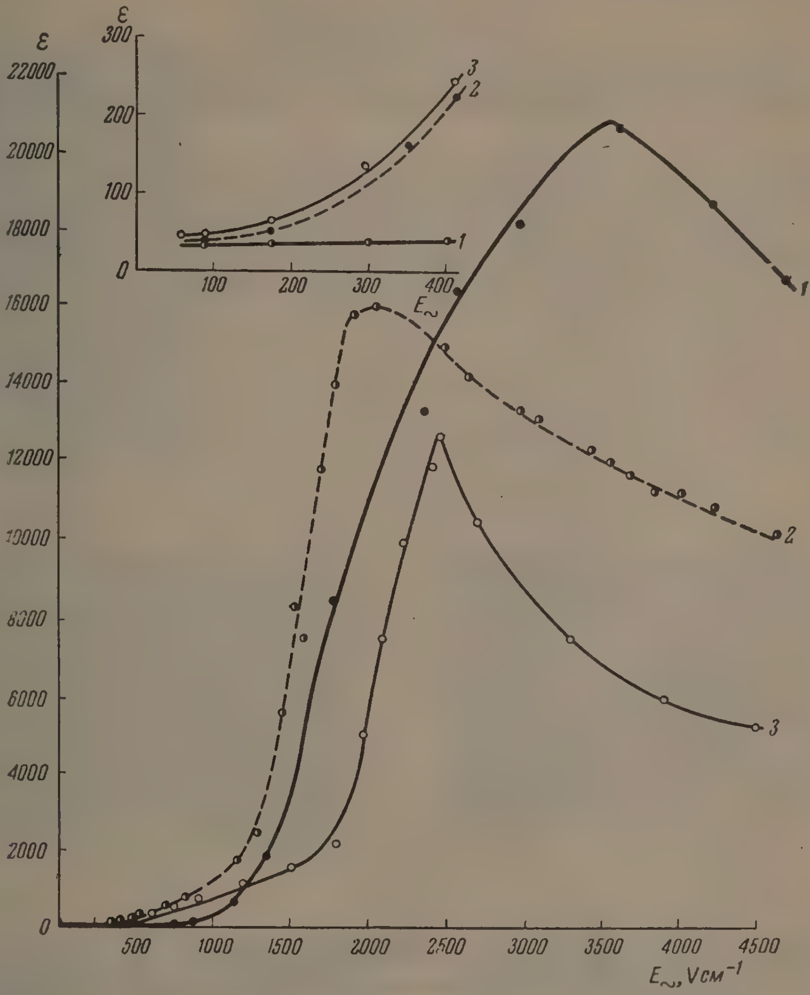


Рис. 7. Зависимость диэлектрической проницаемости ГСЛ от напряженности поля. Нормаль к пластине лежит под углом — 42° к оси *c* в плоскости спайности, температура 20°. *1* — частота 100 Hz; *2* — повторное измерение при тех же условиях; *3* — частота 1 kHz. Вверху слева нанесены начальные участки кривых *1*, *2* и *3*

$\cdot 10^{-3}$ Ω^{-1} см$^{-1}$. Однако эти данные можно рассматривать лишь как редварительные.

В заключение авторы выражают благодарность В. А. Фроловой, Н. Курковской и К. А. Плужникову за помощь при выполнении аботы и И. С. Желудеву за ценные замечания.

Литература

1. Pepinsky R., Vedam K., Phys. Rev., **114**, № 5, 1217 (1959).
2. Желудев И. С. Доклад на III совещании по сегнетоэлектричеству.— М., 1960.
3. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Шувалов Л. А., Юрин В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **24**, № 10, 1203 (1960).
4. Шувалов Л. А., см. настоящий номер журнала, стр. 1416.
5. Fatuzzo E., Merz W. J., Phys. Rev., **116**, № 1, 61 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. П. КОНСТАНТИНОВА

ГРАНИЦЫ ДОМЕНОВ И СЕТКИ ЯМОК ТРАВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ДЕЙТЕРИРОВАННОГО ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Метод травления кристаллических поверхностей широко используется при изучении самых разнообразных свойств кристаллов: законов двойникования, выявления границ разориентированных блоков, плоскостей скольжения и, наконец, распределения и движения дислокаций. Исследованию полисинтетических двойников сегнетоэлектрических кристаллов $BaTiO_3$ методом травления посвящены работы [1, 2].

В предыдущих работах [3, 4] нами методом травления поверхностей пластинок, вырезанных параллельно граням (010) и (100), исследовались ориентация и структура доменных границ в кристаллах ТГС. В работах [2, 5] приводятся сравнительные исследования доменной структуры кристаллов ГАС и ТГС двумя способами, а именно методом заряженных порошков и методом травления. Нам представляется, что метод травления может дать не только более четкую картину двойниковых границ, но и более подробные сведения о структуре отдельной монодоменной области.

Настоящая заметка посвящена вопросу связи доменных границ в сегнетоэлектрических кристаллах дейтерированного триглицинсульфата (ДТГС) с имеющейся в них сеткой дефектов, а также вопросу об изменении этой сетки при перемещении доменных границ под действием наложенного на кристалл электрического поля.

Доменную структуру ДТГС, как уже упоминалось в работе [6], с помощью металлографического микроскопа легко наблюдать на протравленной поверхности пластинок, выколотых по плоскости спайности или выпиленных с помощью влажной нити перпендикулярно полярной оси Y (оси b). Протравливание производится на гладкой ткани, смоченной водой, или ненасыщенным водным раствором ДТГС. Пластинки, предварительно шлифованные, травятся быстрее, с одновременным выявлением и границ двойников (доменов) и фигур травления, различных на компонентах двойников с противоположными направлениями спонтанной поляризации. При этом компонента двойника с отрицательным выходом полярной оси Y травится быстрее, чем компонента с положительным концом полярной оси. При травлении пластинок, полученных расколом кристалла по плоскости спайности или предварительно полированных, травление поверхности идет медленнее. В первую очередь выявляются границы доменов; затем выявляются ямки травления со стороны $-Y$ и последними — со стороны $+Y$.

В предыдущих работах уже приводились микрофотографии доменной структуры ТГС [3, 4] и схожей с ней доменной структуры ДГТС [6].

Из работы [3] явствует, что отдельные домены в кристаллах ТГС или ДТГС могут занимать целиком всю пирамиду роста отдельной грани. При больших размерах кристаллов это может соответствовать объему в несколько десятков кубических сантиметров. Поэтому представляет интерес исследовать структуру протравленной поверхности монодоменной области кристалла, т. е. картину расположения ямок травления на протравленной монодоменной поверхности.

Одновременно с беспорядочным расположением ямок травления мы часто наблюдаем очень четкий, вполне закономерный рисунок. Микрофотографии протравленных пластинок Y-среза кристалла ДТГС (рис. 1, *а*) показывают, что ямки травления располагаются строго параллельными

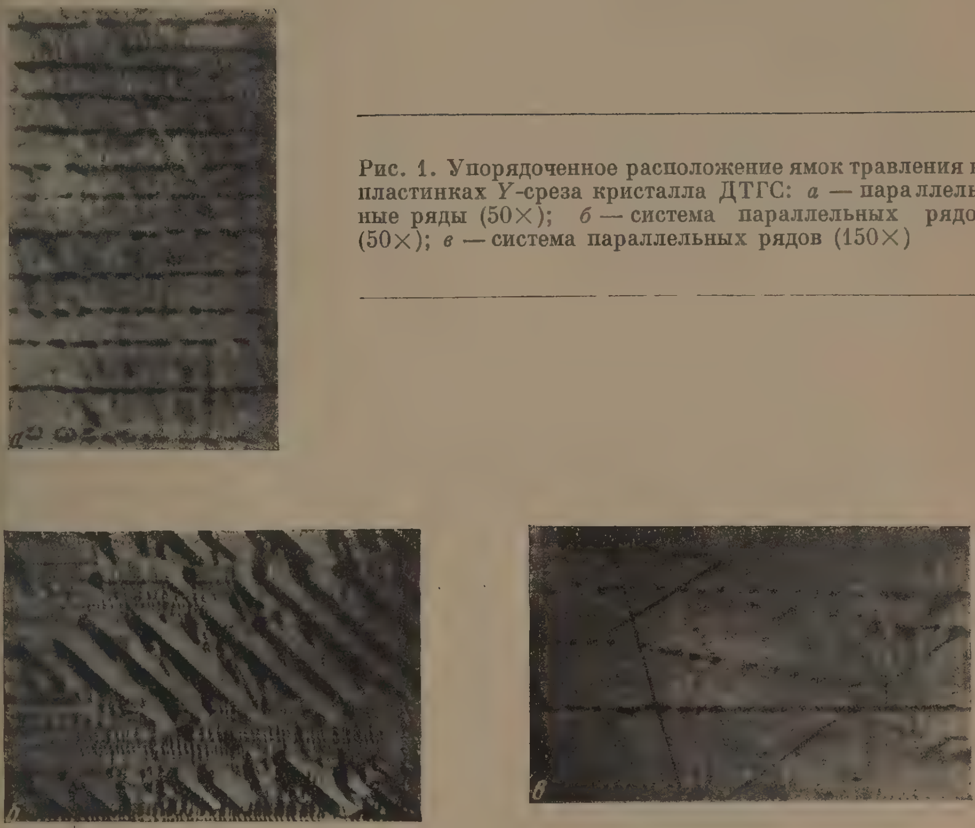


Рис. 1. Упорядоченное расположение ямок травления в пластинках Y-среза кристалла ДТГС: *а* — параллельные ряды (50×); *б* — система параллельных рядов (50×); *в* — система параллельных рядов (150×)

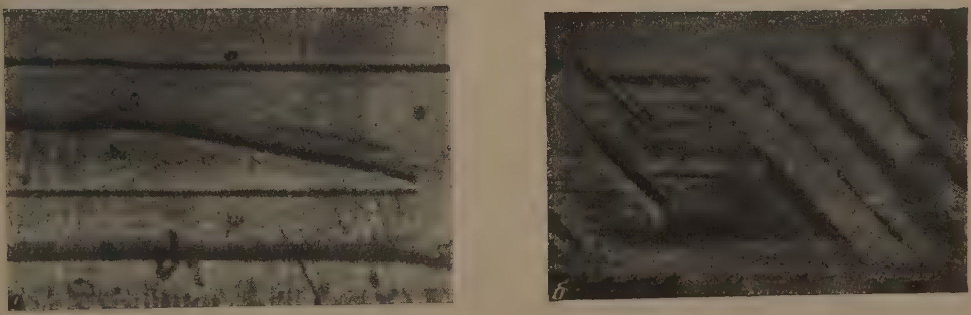


Рис. 2. Форма двойниковых границ в пластинках Y-среза кристалла ДТГС: *а* — частично заполяризованный образец (150×); *б* — образец, не бывший под полем, выращенный блочным методом (4×)

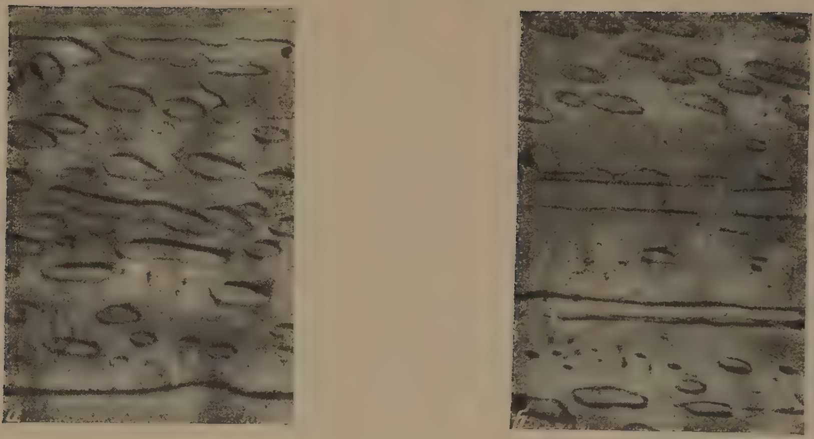


Рис. 3. Форма доменных границ различных участков пластинки Y-среза кристалла ДТГС до наложения электрического поля

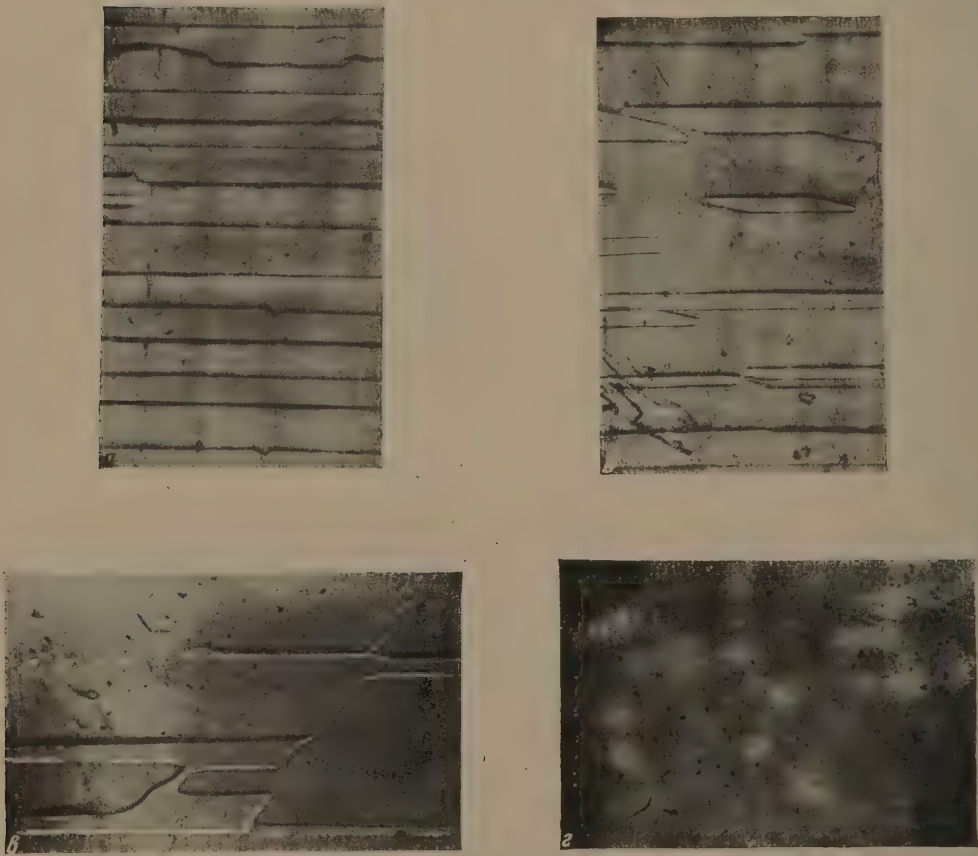


Рис. 4. Форма доменных границ различных участков пластинки Y-среза кристалла ДТГС после снятия электрического поля 900 V см $^{-1}$. *а* — Прямолинейные границы доменов; стенки доменов передвигаются ступеньками; поле действовало в течение 20 час. *б* — Ромбическая форма двойника; поле действовало в течение 20 час. *в* — Видны ряды ямок травления, поле было наложено в течение 30 час. *г* — Беспорядочное расположение ямок травления; время действия поля 4 суток

рядами. В некоторых случаях имеет место не одна система параллельных рядов, а несколько (рис. 1, *б*, *в*), расположенных под вполне определенными углами друг к другу. В настоящее время исследуется, являются ли эти ямки травления выходами дислокаций или какими-либо другими дефектами кристалла. Интересно отметить, что эти ямки очень подвижны как при изменении температуры, так и при действии на образцы электрического поля. Углы между рядами ямок не являются произвольными. Аналогичные углы наблюдаются и в рисунках доменных границ (рис. 2, *а*,*б*).

При наложении на металлизованную полидоменную пластинку *Y*-среза кристалла ДТГС постоянного электрического поля достаточной напряженности пластинка монодоменизируется и границы доменов исчезают. При частичной переполяризации образца и последующем протравливании можно проследить перемещение доменных границ под влиянием электрического поля.

Нами был проделан ряд подобных опытов. На рис. 3 приведены микрофотографии протравленных поверхностей пластинки *Y*-среза ДТГС. Затем на пластинки наносились электроды из сусального серебра. К пластинкам прикладывалось постоянное электрическое поле напряженностью 900 $\mathrm{V\,cm^{-1}}$. Время действия поля составляло 20 час. После снятия поля пластинки снова протравливались, и с протравленных поверхностей делались микрофотографии (рис. 4). Мы видим на рис. 4, *а*, что характерные для ДТГС эллиптические границы доменов изменяются на прямолинейные. Прямолинейные границы доменов параллельны грани (001). Концы доменных полосок тоже ограничены прямыми линиями под углом ~ 10° к грани (001). Такие же углы наблюдались и между рядами ямок травления в монодоменных пластинках (рис. 1). Встречаются домены в виде параллелограммов с острым углом в 10° (рис. 4, *б*).

Повторное наложение электрического поля на образец приводит к дальнейшей монодоменизации, границы доменов перемещаются, оставляя за собой след в виде ряда ямок травления (рис. 4, *в*), в некоторых случаях в точности повторяя границы доменов, наконец, наложение более сильного поля на 2 суток и более нарушает и упорядоченное расположение ямок травления (рис. 4, *г*).

В настоящее время трудно сделать окончательные выводы. Можно только утверждать, что в кристалле ДТГС существует определенная сетка дефектов. Расположение этих дефектов тесно связано с расположением доменных границ в кристалле. Форма доменных границ определяется тем, как возникают или исчезают эти границы: при росте, под влиянием поля или самопроизвольно.

В последней заметке Чиновеса [7] есть указание на существование в кристалле ТГС очень мелких и стойких («упрямых») доменов игольчатой формы, ориентированных вдоль сегнетоэлектрической оси. Возможно, что наблюдаемые нами ямки травления принимались им за домены.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность Е. М. Акуленок и В. А. Фроловой за помощь при выращивании кристаллов и проведении экспериментов.

Институт кристаллографии Академии наук СССР

Литература

1. Hooton J. A., Merz W. J., Phys. Rev., 98, 409 (1955).
2. Pearson G. L., Feldmann W. L., J. Phys. Chem. Solids, 9, 28 (1958).
3. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Юрин В. А., Кристаллография, 4, вып. 1, 125 (1959).
4. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Александров К. С., Физика диэлектриков (Тр. II Всесоюзного совещания по физике диэлектриков. 1958 г.), стр. 351, —Изд. АН СССР, 1960.
5. Мелешина В. А., Желудев И. С., Рез И. С., Кристаллография, 5, вып. 2, 322 (1960).
6. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Шувалов Л. А., Юрин В. А., см. настоящий номер журнала, стр. 1318
7. Chynoweth A. G., Phys. Rev. Letters, 4, № 3, 147 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. Я. ЭЙСНЕР

НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИГИДРОФОСФАТА АММОНИЯ

Как известно [1—3], исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов дигидрофосфата аммония (ADP) ограничены со стороны низких температур пределом — 125° из-за разрушения кристаллов ADP. Тем более интересным представляется изучение монокристаллов ADP в области низких температур.

1. Некоторые сведения об изменениях, происходящих в кристаллах ADP при критической температуре, можно получить путем исследования прозрачности кристалла. С этой целью мы помещали пластинку X-среза монокристалла ADP между фотоэлементом и источником белого света в соответствующую криогенную установку и следили за изменением интегрального фототока фотоэлемента в процессе охлаждения кристалла ADP от 0 до —180°. Было обнаружено, что при температуре, совпадающей с критической точкой (— 125°), прозрачность образца, измеряемая отношением соответствующих фототоков I'/I, падает почти скачкообразно от значения 0,85 до значения 0,05, как показано на рис. 1 (I и I'— фототоки, получаемые при освещении фотоэлемента непосредственно светом источника и светом, пропущенным через изучаемый образец ADP). Это падение прозрачности кристалла можно объяснить фазовым превращением монокристалла ADP при температуре — 125°. С переходом тетрагональной модификации ADP в орторомбическую [4] в образце кристалла возникают натяжения, которые и создают в нем большое количество микротрещин, резко изменяющих прозрачность кристалла. Постепенное охлаждение кристалла до температуры —180° не вызывает дальнейшего заметного изменения прозрачности кристалла. При обратном же температурном ходе, т. е. при медленном нагревании образца от— 180 до 0°, наблюдается некоторое добавочное изменение прозрачности образца при температуре, близкой к — 50°.

2. Нами были измерены диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь на частоте 50 Hz в полях с напряженностью от 3000 до 10 000 V см$^{-1}$ в направлениях одной из осей X и Y и в направлении оси Z на образцах, вырезанных из чистых монокристаллов ADP.

Металлизирование пластинчатых образцов при помощи золотой фольги, толщиной 0,004 мм, создает благоприятные условия для проведения электрических измерений в области низких температур. Несмотря на возникновение микротрещин, металлизированные образцы X- и Z-срезов сохраняются в неразрушенном виде после окончания одного температурного цикла охлаждение — нагревание и пригодны для повторных измерений.

Полученные результаты (рис. 2 и 3) в интервале температур от 0 до — 125° хорошо согласуются с известными результатами [1—3]. С охлаждением образцов диэлектрические проницаемости ε_x и ε_z одновременно монотонно растут, достигая соответственно значений 97 и 35, и одновременно при температуре —125° скачкообразно падают до значений 15 и 12. Охлаждение соответствующих образцов до температуры —180° сопровождается дальнейшим медленным падением обеих диэлектрических проницаемостей до значений $9 \div 10$.

Последующие измерения при медленном нагревании этих же самых образцов обнаруживают рост диэлектрической проницаемости. Но максимальное значение диэлектрическая проницаемость достигает при температуре, несколько смещенной относительно критической точки в сторону высоких температур. Наблюдаемый температурный гистерезис, характерный, между прочим, для фазовых превращений высших порядков, хорошо согласуется с гистерезисом теплоемкости, который был обнаружен у монокристалла ADP другими исследователями [5]. Дальнейшее нагревание образцов до температуры —50° сопровождается монотонным падением диэлектрической проницаемости.

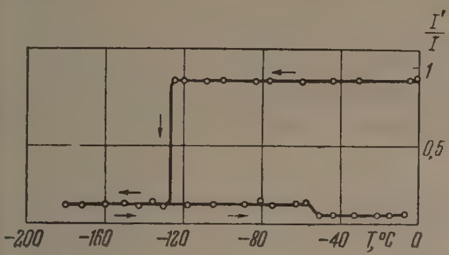


Рис. 1. Температурная зависимость прозрачности X-среза монокристалла ADP при охлаждении и нагревании

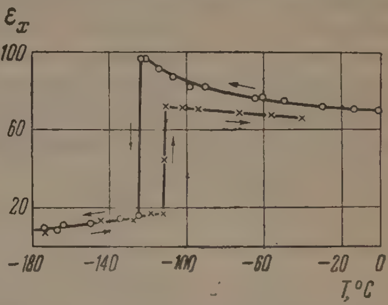


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости X-среза монокристалла ADP при охлаждении и нагревании

Дебаеграммы, снятые с образцов перед их охлаждением до критической температуры и затем с тех же образцов, охлажденных до — 180° и снова нагретых, не обнаруживают между собой никаких различий. *

Таким образом, при переходе из области низких температур через критическую точку в область высоких температур образцы X-среза кристалла ADP испытывают фазовое превращение из орторомбического класса обратно в тетрагональный класс. Следовательно, критическая температура — 125° является точкой Кюри.

Исследования тангенса угла потерь образцов X-среза показывают быстрое падение tg δ от значения 0,2 при комнатной температуре до значения 0,001 ÷ 0,0001 при температуре ниже нуля. Это связано, как можно полагать, с быстрым падением электропроводности, создаваемой примесями, имеющимися и в чистых кристаллах ADP. Но если следить за температурным ходом tg δ при нагревании образца X-среза от температуры — 180 до 0°, то обнаруживается низкий tg δ порядка 0,0001 в интервале от — 180° до — 50°, а в дальнейшем довольно быстрый его рост. Увеличение tg δ, по всей видимости, можно считать следствием происходящих в кристалле в процессе его нагревания некоторых добавочных нарушений его строения.

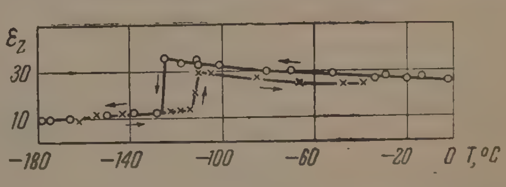


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости Z-среза монокристалла ADP при охлаждении и нагревании

3. Нами были также исследованы диэлектрическая проницаемость и tg δ монокристаллов ADP, выращенных из соответствующих растворов с добавкой примесей надсернокислого аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и двухромовокислого аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$ в различных концентрациях от 1 до 6%.

---

* Рентгенографические исследования были проведены И. В. Кавичом на кафедре кристаллографии Львовского университета.

Эти примеси довольно ощутимо изменяют габитус выращенных кристаллов ADP и их пьезоэлектрические свойства [6], но мы не наблюдали влияния этих примесей на температуру фазового превращения кристаллов. Изменение ε_x в точке Кюри в сравнении с ε_x образца чистого ADP не превышает нескольких единиц. Резко изменяется $\operatorname{tg}\delta$ образцов X-среза кристаллов с примесями. Так, например, при комнатной температуре значение $\operatorname{tg}\delta$ образцов, выращенных из раствора ADP с примесью надсернокислого аммония в количестве только 1%, увеличивается в три раза (от 0,2 до 0,6). Увеличение $\operatorname{tg}\delta$ образцов ADP, содержащих примеси, надо считать следствием увеличения электропроводности кристаллов ADP за счет примесных ионов.

Литература

1. Busch G., Helv. Phys. Acta, 11, 359 (1938).
2. Baertschi P., Matthias B., Merz W., Scherrer P., Helv. Phys. Acta, 18, 238 (1945).
3. Mason W. P., Phys. Rev., 69, 173 (1946).
4. Mason W. P. a. Matthias B. T., Phys. Rev., 88, 477 (1952).
5. Stephenson C. C., Zettlemoyer, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1405 (1944).
6. Алемайкин Ф. М., Диссертация.— Львовск. гос. ун-т, 1954.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. А. ЮРИН

ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОГО МОНОДОМЕННОГО СОСТОЯНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Ранее сообщалось [1—4], что облучение γ-квантами кристаллов сегнетовой соли вызывает существенное изменение их сегнетоэлектрических свойств. После получения образцом X-среза сегнетовой соли определенной дозы γ-излучения его петля гистерезиса из обычной превращается в двойную. Дальнейшее увеличение дозы излучения приводит к полному исчезновению петли гистерезиса, не вызывая при этом (что особенно важно) существенных изменений в картине доменной структуры [2]. До некоторой степени аналогичное изменение сегнетоэлектрических свойств вызывает введение в кристаллы сегнетовой соли в процессе их выращивания ионов меди [5—7]. Вслед за сегнетовой солью было исследовано влияние γ-излучения на сегнетоэлектрические свойства другого сегнетоэлектрика — триглицинсульфата; при увеличении дозы излучения эти свойства изменялись точно так же, как у сегнетовой соли [8]. Склонность к аналогичному изменению свойств проявили и монокристаллы титаната бария при облучении их в ядерном реакторе [9]. Все эти явления, по-видимому, имеют довольно сложную природу, для объяснения которой необходим широкий комплекс исследований. В настоящей работе, являющейся продолжением исследований, изложенных в [1—6], основное внимание было уделено изучению влияния различных внешних воздействий (отжига и электрических полей) на указанные выше аномальные свойства и доменную структуру сегнетоэлектриков.

В качестве объекта для таких исследований была выбрана сегнетова соль, содержащая ионы меди (порядка 0,01 вес.%), которая легче, чем облученная, поддается влиянию внешних воздействий.

У образцов X-среза таких кристаллов наблюдаются четкие (у некоторых образцов несимметричные) двойные петли гистерезиса (рис. 1, *а*,*д*). Критические поля $E_{\text{кр}}$ двойных петель, достигая значений порядка $1 \div 2$ kV см$^{-1}$, зависят от концентрации примеси в образце, температуры и, как будет показано ниже, предыстории образца. Доменная структура (по наблюдениям в поляризационном микроскопе) имеет такой же вид, какой наблюдается у обычных кристаллов сегнетовой соли. Однако реакции доменной структуры на внешние электрические поля у обычных кристаллов и у кристаллов, содержащих ионы меди, различны. Переориентация доменов в последних начинается при поле $E = E_{\text{кр}}$ двойной петли гистерезиса. Образец становится монодоменным при поле, соответствующем полю насыщения $E_{\text{нас}}$ двойной петли. Указанные поля значительно больше тех, при которых начинается и завершается переориентация доменов в обычных кристаллах сегнетовой соли.

Отжиг образцов при температуре $40 \div 45°$ в течение 15—20 час или выдержка в поле $E_{\sim} \geqslant E_{\text{нас}}$ в течение $8 \div 10$ суток при комнатной температуре превращает двойную петлю гистерезиса в нормальную (рис. 1, процесс *а* — *б*). Однако во время длительной выдержки отожженного образца при температуре между точками Кюри при отсутствии внешних воздействий, непрерывно «беспокоящих» домены (например, переменных полей), в нем полностью восстанавливается состояние, при котором наблюдается исходная двойная петля гистерезиса. Скорость восстановления двойной петли зависит от температуры, при которой выдерживается образец, значительно уменьшаясь при понижении последней. На рис. 2 приведены кривые зависимостей $E_{кр}$ от времени выдержки образца при различных температурах. Анализ этих кривых показал, что им с достаточной степенью точности соответствует аналитическое выражение

$$E_{кр}(t) = E_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}),$$

где E_0 определяется в основном концентрацией меди в кристалле и температурой.

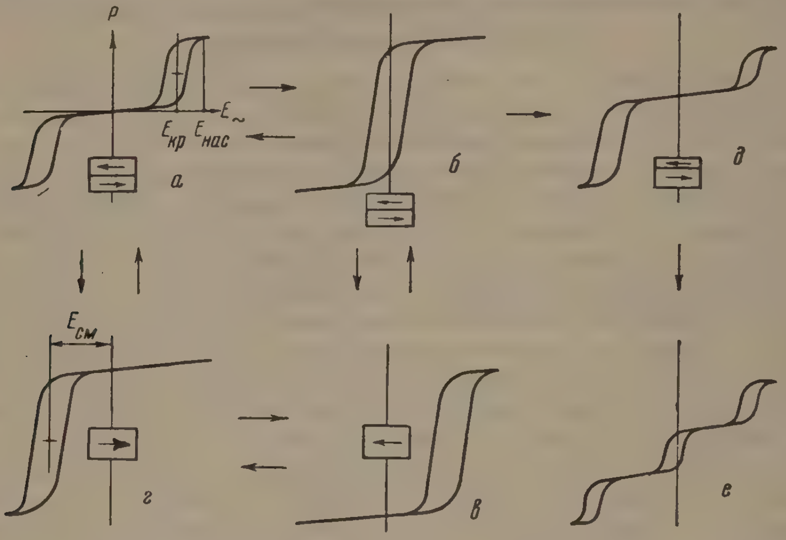


Рис. 1. Превращения петель гистерезиса сегнетовой соли, содержащей Cu. *а — б* и *в — б*: отжиг образца при 35÷45°. Остальные превращения происходят при температуре между точками Кюри. *а — б*: выдержка образца при наличии $E_\sim \gg E_{кр}$. *б — а*: выдержка без внешних полей. *б — в*: выдержка при наличии $E_= > E_{нас}$ (в данном случае $E_= < 0$). *в — б*: то же, при $E_\sim \gg E_{см}$. *а — г*: то же, при $E_= > E_{нас}$. *г — в*: то же, при $E_= \gg E_{см}$. *б — д*: то же, при $E_= < E_{нас}$. *г — а*: то же, при $E_= = E_{см}$. *д — е*: то же, при $E_= = E_{кр}$. На рисунке условно показаны картины доменной структуры, которые устанавливаются в образце после снятия внешних полей. Петли гистерезиса осциллографировались на частоте 50 Hz в отсутствии постоянных полей

Пользуясь для времени релаксации τ процесса восстановления двойной петли формулой $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$ (в предположении, что изменение $E_{кр}$ связано с диффузионными процессами в кристалле) и производя построение зависимости $\ln \tau$ от $1/T$, можно по наклону получающейся при этом прямой определить энергию активации указанного процесса. Она оказалась равной 1,08 eV.

В ходе восстановления двойной петли гистерезиса через прозрачные электроды проводилось непрерывное наблюдение доменной структуры образца в поляризационном микроскопе. Заметных изменений в форме и размерах доменов при этом не было обнаружено. Однако по мере увеличения $E_{кр}$ увеличивался угол между положением погасания соседних доменов, что свидетельствует об увеличении спонтанной деформации y_z^0. Предварительные измерения показали, что при комнатной температуре разница в значениях угла между положениями погасания доменов у некоторых образцов до и после восстановления двойной петли гистерезиса составляла около 0,4°.

Из приведенных результатов наблюдений можно сделать вывод, что введение ионов меди в кристалл сегнетовой соли переводит его в энергетически новое состояние, при котором доменная структура приобретает значительную устойчивость по отношению к внешним электрическим полям. Устойчивость проявляется в том, что для переориентации доменов в таких кристаллах требуются значительно более сильные поля, чем в обычных кристаллах сегнетовой соли. Состояние, обусловливающее такую устойчивость доменов, сохраняется в кристалле в течение сколь угодно длительного времени и разрушается (и то обратимо) только в результате весьма длительного приложения таких внешних воздействий, как сильные переменные поля или отжиг при температуре выше верхней точки Кюри.

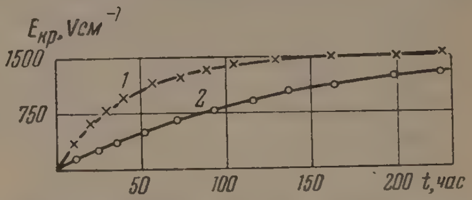


Рис. 2. Зависимости критического поля двойной петли от времени при превращении *б* — *а* (см. рис. 1): *1* — при 18°; *2* — при 5°

Важно отметить, что образцы после отжига выдерживались в естественном для них полидоменном состоянии, в результате чего это состояние приобрело устойчивость. Наши дальнейшие исследования показали, что если образцы после отжига выдерживать при той же температуре, но не в полидоменном, а в монодоменном состоянии (которое можно получить, приложив к образцу постоянное поле $E_= > E_{\text{нас}}$ нормальной петли гистерезиса), то это состояние также становится устойчивым. Наблюдения в поляризационном микроскопе показали, что образцы после снятия постоянного поля не разбиваются на домены даже после тренировки в сильном переменном поле в течение нескольких часов. Петля гистерезиса в этом случае из нормальной превращается не в двойную, а в смещенную (униполярную) петлю (рис. 1, процесс *б* — *в*). Направление смещения противоположно направлению поляризующего постоянного поля и, следовательно, вектора спонтанной поляризации $\mathbf{P}_0$. Если образец после отжига выдерживать в поле обратной полярности, то после снятия поля петля оказывается смещенной в противоположную сторону (рис. 1, *г*). Для разрушения устойчивости монодоменного состояния (рис. 1, процесс *в* — *б*) требуются такие же длительные внешние воздействия, как и для разрушения устойчивости полидоменного состояния. Степень устойчивости монодоменного состояния следует оценивать величиной смещающего поля $E_{\text{см}}$ униполярной петли и зависимостью его от времени действия «разрушающих» воздействий (отжига или $E_\sim \gg E_{\text{см}}$). Величину $E_{\text{см}}$ удобнее определять не по осциллограмме петли гистерезиса, а величиной внешнего постоянного поля, которое нужно приложить к образцу для того, чтобы совместить центр петли с началом координат на экране осциллографа (т. е. компенсировать внешним полем «внутреннее смещение» в образце). Зависимость этого поля от времени выдержки образца в поляризующем поле (в ходе образования смещенной петли) описывается кривыми, аналогичными приведенным на рис. 2.

Дальнейшие исследования показали, что для получения устойчивого монодоменного состояния в исследуемых образцах нет необходимости предварительно прибегать к отжигу. Если образец, у которого сформировалась двойная петля гистерезиса, длительно выдерживать в постоянном поле $E_= > E_{\text{нас}}$ (например, положительном) при температуре между точками Кюри, то двойная петля постепенно превращается в смещенную и, следовательно, устойчивое полидоменное состояние переходит в устойчивое монодоменное. Это превращение осуществляется путем перемещения «правой» петли влево, до соединения с «левой» петлей (рис. 1, процесс *а* — *г*). Точно так же можно перевести устойчивое монодоменное состояние с отрицательным направлением $\mathbf{P}_0$ в устойчивое монодоменное состояние с положительным направлением $\mathbf{P}_0$ (рис. 1, процесс *в — г*). Для этого необходимо выдержать образец в отрицательном постоянном поле $E_{=}| > E_{см}$ (при наличии которого образец становится монодоменным с отрицательным направлением $\mathbf{P}_0$). В ходе этого процесса «внутреннее смещение» меняет знак, принимая в некоторый момент времени нулевое значение.

На рис. 3 приведены кривые зависимостей $E_{см}$ от времени выдержки образца в поле $E_{=} = 5$ kV см$^{-1}$ для процессов *г — в* и *в — г*. Анализ этих кривых показал, что им соответствуют аналитические выражения

$$E_{см}\ (t) = E_0\ (1 - 2e^{-\frac{t}{\tau}})\ (\text{кривая } 1)$$

и $E_{см}(t) = E_0\,(2e^{-\frac{t}{\tau}} - 1)$ (кривая *2*). На рис. 3 показаны также изменение диэлектрической проницаемости ε и смещение точек Кюри T_K, наблюдаемые в ходе указанных процессов.

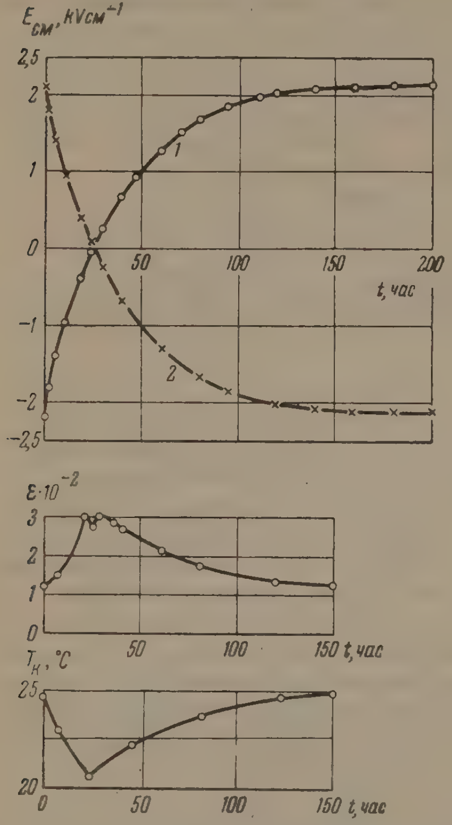


Рис. 3. Зависимости смещающегося поля $E_{см}$, диэлектрической проницаемости ε и температуры Кюри T_K сегнетовой соли, содержащей Cu, от времени при превращениях *г — в* и *в — г* (см. рис. 1). Температура 18°. В моменты измерения указанных величин $E_{=}$ снималось

Из этих экспериментов следует, что в кристалле сегнетовой соли, содержащей ионы меди, можно «закрепить» любую картину доменной структуры от 50%-го двойника до монодоменного состояния. Для этого надо с помощью внешних воздействий получить в образце желаемый вид доменной структуры и выдержать такой образец при наличии этих воздействий в течение определенного времени. Этот вывод хорошо подтверждается дальнейшими опытами по превращению петель гистерезиса. Так, для получения несимметричной двойной петли надо отожженный образец выдержать в поле $E_{=} < E_{нас}$ (рис. 1, процесс *б — д*), при наличии которого объемы, занимаемые доменами противоположных знаков, не равны друг другу. Отношение размеров «правой» и «левой» петель в данном случае будет определяться отношением указанных объемов.

Для превращения смещенной петли в двойную (т. е. для перевода устойчивого монодоменного состояния в устойчивое полидоменное) необходимо сначала «заставить» образец разбиться на домены. Для этого достаточно приложить к образцу постоянное поле $E_{=} = E_{см}$, компенсирующее «внутренее смещение» (при этом в поле зрения микроскопа появляются домены), и далее выдержать образец в компенсирующем поле. Снимая время от времени постоянное поле (и прикладывая для наблюдения петель переменное), можно проследить «расщепление» смещенной петли и постепенное превращение ее в двойную (рис. 1, процесс *г—а*). С таким же успехом можно «расщепить» любую из петель, составляющих двойную петлю. На рис. 1 показано расщепление «левой» петли (процесс *д — е*).

Из экспериментов с сегнетовой солью, содержащей медь, был сделан вывод, что и при облучении образцов сегнетовой соли или триглицинсульфата γ-квантами должна закрепляться та картина доменной структуры, которая имеет место в образце в процессе облучения. Действительно, у образцов триглицинсульфата, перед облучением хорошо заполяризованных в постоянном поле, после облучения наблюдалась не двойная, а смещенная петля гистерезиса [8].

После того как бóльшая часть настоящей работы была выполнена, появилась обстоятельная работа Чиновеса [10], посвященная исследованию действия рентгеновых лучей на сегнетоэлектрические свойства триглицинсульфата. Эти результаты хорошо согласуются с тем, что было обнаружено ранее в сегнетовой соли, облученной γ- и рентгеновыми лучами [1—4], а также с результатами настоящей работы.

Подробное обсуждение полученных результатов будет сделано в последующих публикациях, поэтому ограничимся лишь несколькими замечаниями.

Характер кривых, представленных на рис. 2 и 3, дает основание предположить, что превращения петель гистерезиса в кристаллах, содержащих примеси, обусловлены диффузионными процессами. По-видимому, в результате направленной диффузии примесные ионы занимают такие положения в кристаллической решетке, которые делают более стабильными направления спонтанных дипольных моментов элементарных ячеек.

Обращает на себя внимание аналогия между описанными в работе явлениями и перминвар-эффектом, а также магнитным диффузионным последействием, наблюдаемыми у некоторых ферромагнетиков, содержащих примеси. Эта аналогия подчеркивается еще и тем, что высказанное выше предположение о диффузии примесей и стабилизации направлений дипольных моментов хорошо согласуется с объяснением перминвар-эффекта и магнитного последействия [11—13].

При дальнейших исследованиях явлений, обусловленных примесями, необходимо также обратить внимание на большое сходство между этими явлениями и старением сегнетоэлектриков [14—16].

Возможность получения устойчивых монодоменных состояний сегнетоэлектриков должна способствовать использованию пьезоэффекта тех из них, которые могут обладать пьезоэффектом только в поляризованном состоянии. Не исключено, что такую возможность можно реализовать во многих сегнетоэлектриках, подбирая соответствующую примесь или вид излучений.

Автор приносит глубокую благодарность И. С. Желудеву за руководство настоящей работой, а также В. П. Константиновой и И. Я. Эйснеру за любезное предоставление кристаллов для исследований.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Литература

1. Желудев И. С., Проскурнин М. А., Юрин В. А., Баберкин А. С., Докл. АН СССР, **103**, 207 (1955).
2. Желудев И. С., Юрин В. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., **20**, № 2, 211 (1956).
3. Юрин В. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., **21**, № 3, 329 (1957).
4. Юрин В. А., Кристаллография, **1**, № 6, 734 (1956).
5. Константинова В. П., Юрин В. А., Кристаллография, **2**, № 2, 294 (1957).
6. Юрин В. А., Желудев И. С., Кристаллография, **4**, № 2, 253 (1959).
7. Эйснер И. Я., Изв. АН СССР, Сер. физ., **21**, № 3, 334 (1957).
8. Юрин В А., Баберкин А. С., Корниенко Э. Н., Гаврилова И. В., см. настоящий номер журнала, стр. 1334.
9. Юрин В. А., Сообщение на II Совещании по варикондам, Л. 1959.
10. Chynoweth A. G., Phys. Rev., **113**, No. 1, 159 (1959).
11. Snoek J., Physica, **8**, 711, (1941).
12. Nêel L., J. de Phys. et radium., **15**, 225 (1954).
13. Brož J., Krupička S., Zitka B., Чехосл. физ. журн., **9**, 314 (1959).
14. Инденбом В. Л., Чернышева М. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, № 12, 1469 (1958).
15. Pajak Z., Stankowsky, Proc. Phys. Soc., **72**, 1144 (1958).
16. Sawaguchi E., Charters M., J. Amer. Ceram. Soc., **42**, No. 4, 157 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. А. ЮРИН, А. С. БАБЕРКИН, Э. Н. КОРНИЕНКО
и И. В. ГАВРИЛОВА

ВЛИЯНИЕ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Известно, что γ-излучение вызывает существенное изменение сегнетоэлектрических свойств кристаллов сегнетовой соли [1—3]. После получения образцом X-среза сегнетовой соли определенной дозы γ-излучения его петля гистерезиса из обычной превращается в двойную. Дальнейшее увеличение дозы приводит к полному исчезновению петли гистерезиса.

Вслед за сегнетовой солью нами было исследовано влияние γ-излучения на сегнетоэлектрические свойства другого сегнетоэлектрика — триглицинсульфата (ТГС). При этом основное внимание было обращено на получение устойчивого монодоменного состояния, возможность получения которого в сегнетоэлектриках была ранее установлена на примере сегнетовой соли [4].

Исследование проводилось по следующей методике. Образцы Y-среза ТГС различной формы и размеров после напыления в вакууме серебряных электродов помещались в держатель, который затем устанавливался перед препаратом радиоактивного Co^{60}. Мощность дозы получаемого образцами излучения составляла 235 r сек$^{-1}$. Держатель с помощью экранированного кабеля соединялся с установкой для осциллографирования петель гистерезиса, что давало возможность наблюдать петли непосредственно в процессе облучения.

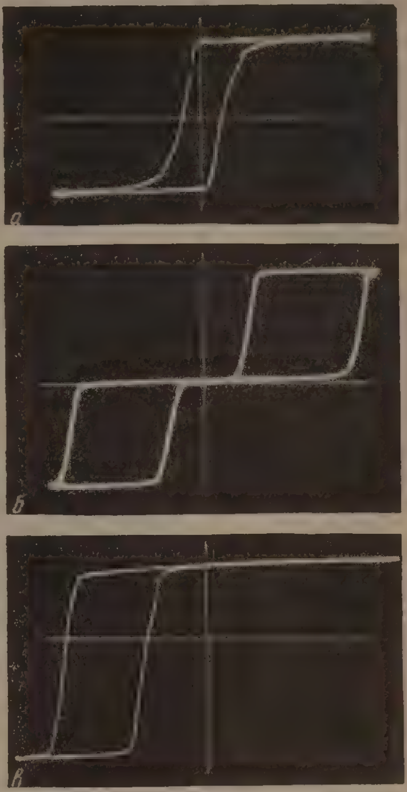
Исследования петель гистерезиса ТГС, выполненные по описанной методике, показали следующее.

1. Если облучение проводится при температуре ниже точки Кюри ТГС ($t_{\text{обл}} < T_{\text{К}}$), то по мере получения образцом возрастающей дозы излучения его петля гистерезиса из обычной постепенно превращается в двойную (рис. *а*, *б*), критическое поле которой увеличивается приблизительно пропорционально дозе излучения. Наряду с возрастанием $E_{\text{кр}}$ увеличивается также коэрцитивное поле E_c обеих половин двойной петли (для наблюдения петель переменное поле $E_{\sim}$ прикладывалось на короткое время через каждые $20 \div 30$ мин). Возрастание $E_{\text{кр}}$ вначале не сопровождается заметными изменениями максимальной поляризации $P_{\text{макс}}$, но начиная с дозы $5 \cdot 10^6$ r наблюдается резкое уменьшение $P_{\text{макс}}$ (условные обозначения параметров петель см. в работе [4]).

2. Если в процессе облучения образец находится в поле $E_{\sim} > E_{\text{нас}}$ нормальной петли, заметных изменений в форме и размерах петли не происходит; однако после снятия $E_{\sim}$ наблюдается быстрое образование двойной петли. Скорость этого процесса зависит от температуры, уменьшаясь при ее понижении аналогично тому, как это имеет место в сегнетовой соли с примесью меди [4].

3. Если $t_{\text{обл}} > T_{\text{К}}$, то после прекращения облучения и охлаждения до комнатной температуры наблюдаются двойные петли с малой величиной $E_{\text{кр}}$, которые под влиянием $E_{\sim}$ быстро превращаются в нормальные. Если охлаждение производится при наличии $E_{\sim}$, то даже после получения образцом значительной дозы излучения петля остается нормальной. Однако и в этом случае после снятия $E_{\sim}$ при комнатной температуре происходит быстрое образование двойной петли.

4. Если облучение проводится при $t_{\text{обл}} < T_{\text{К}}$, но при наличии в образце постоянного поля $E_= > E_{\text{нас}}$ (т. е. в монодоменном состоянии), то после снятия $E_=$ вместо двойной наблюдается смещенная (униполярная) петля гистерезиса (рис. *в*), «собственное» смещающее поле $E_{\text{см}}$ которой также приблизительно пропорционально дозе излучения. Направление смещения петли противоположно направлению $E_=$, т. е. знак «внутреннего смещения» в образце, образующегося при облучении, одинаков со знаком внешнего поля $E_=$. При перемене полярности $E_=$ знак смещения также изменяется.



Петли гистерезиса триглицинсульфата: *а* — до облучения; *б* — после получения дозы $2\cdot10^6$ г; *в* — после получения дозы $2\cdot10^6$ г, но облучение проводилось при наличии $+E_= > E_{\text{нас}}$. Максимальная напряженность поля $E_\sim = 2$ kV см$^{-1}$. Частота 50 Hz. Температура 20°

5. Если облучение производится так, как указано в пп. 2 и 3 (напомним, что такое облучение не вызывает изменения нормальной петли до снятия $E_\sim$), но после снятия $E_\sim$ и прекращения облучения образец выдерживается при наличии $E_= > E_{\text{нас}}$, то в этом случае вместо двойной петли гистерезиса также образуется смещенная петля.

6. Часть крупных образцов после облучения подвергалась многократной шлифовке, причем после каждой шлифовки, уменьшавшей размеры образцов, на них сразу же наносились электроды и осциллографировались петли гистерезиса. Заметных изменений в форме петель гистерезиса (двойных или смещенных) при этом не было обнаружено. Отметим, что образцы в процессе облучения приобретали равномерную зеленовато-желтую окраску.

7. После длительной выдержки облученных образцов при комнатной температуре в состоянии «покоя» (т. е. без внешних полей) деформированные петли гистерезиса делаются более стабильными. Для превращения их после такой выдержки в нормальную петлю требуются длительное приложение сильного переменного поля, либо длительный отжиг при $t \gg T_K$.

Из перечисленных результатов исследований можно сделать следующие выводы.

1. Под влиянием γ-излучения в кристаллах ТГС образуется либо устойчивое полидоменное состояние (которому соответствует двойная петля гистерезиса), либо устойчивое монодоменное состояние (которому соответствует смещенная петля гистерезиса), т. е. «закрепляется» та картина доменной структуры, которая имеет место в процессе облучения и выдержки при $t < T_K$ после облучения. Соответствие таких петель указанным состояниям доменной структуры сегнетоэлектриков было установлено в работах [2—4].

2. Устойчивость доменной структуры обусловлена образованием в кристалле «внутренних смещающих полей», причем в полидоменном образце знаки «внутренних смещений» в соседних антипараллельных доменах противоположны, а в монодоменном образце знак внутреннего сме-

щения одинаков для всего образца. Эти смещения образуются при облучении не мгновенно, а в ходе релаксационных процессов, скорее всего диффузионных, в результате которых продукты радиолиза располагаются в решетке в местах с минимальной энергией. Эти места, по-видимому, связаны с наличием спонтанной поляризации (и ее направлением) в кристалле. Такому представлению соответствует в ферромагнитных материалах направленное упорядочение, обусловливающее одноосную магнитную анизотропию, возникновением которой объясняется перминвар-эффект и магнитное последействие [5].

3. Описанные в настоящем сообщении результаты находятся в хорошем согласии с результатами, полученными при воздействии на кристаллы триглицинсульфата рентгеновского [6] и ультрафиолетового [7] излучений.

Авторы признательны И.С. Желудеву, М. А. Проскурнину и И. С. Резу за интерес и внимание к работе.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Литература

1. Желудев И. С., Проскурнин М. А., Юрин В. А., Баберкин А. С., Докл. АН СССР, **103**, 207 (1955).
2. Желудев И. С., Юрин В. А., Изв. АН СССР, Сер. физ. **20**, 211 (1956).
3. Юрин В. А., Изв. АН СССР, Сер. физ. **21**, 329 (1957).
4. Юрин В. А., см. настоящий номер журнала, стр. 1329.
5. Nêel L., J. phys. et radium., **15**, 225 (1954).
6. Chynoweth A. G., Phys. Rev., **113**, 159 (1959).
7. Сильвестрова И. М., Романюк Н. А., Кристаллография, **5**, 147 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. М. СИЛЬВЕСТРОВА

ЗАВИСИМОСТЬ УПРУГОЙ ПОСТОЯННОЙ s'_{33} КРИСТАЛЛА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА ОТ ПОСТОЯННОГО ПОЛЯ В ОБЛАСТИ ТОЧКИ КЮРИ

Известно [1, 2], что как коэффициент электромеханической связи колебаний сжатия — растяжения по длине брусков Y-среза кристаллов триглицинсульфата (ТГС), ориентированных длиной по направлению кристаллографической оси c (кристаллофизическая ось Z'), так и упругая постоянная s'_{33} вдоль этого направления имеют наибольшие значения по сравнению со значениями этих параметров во всех остальных направлениях, лежащих в плоскости XZ. Представляло интерес исследовать влияние постоянных электрических полей на величину постоянной s'_{33} в окрестности точки Кюри.

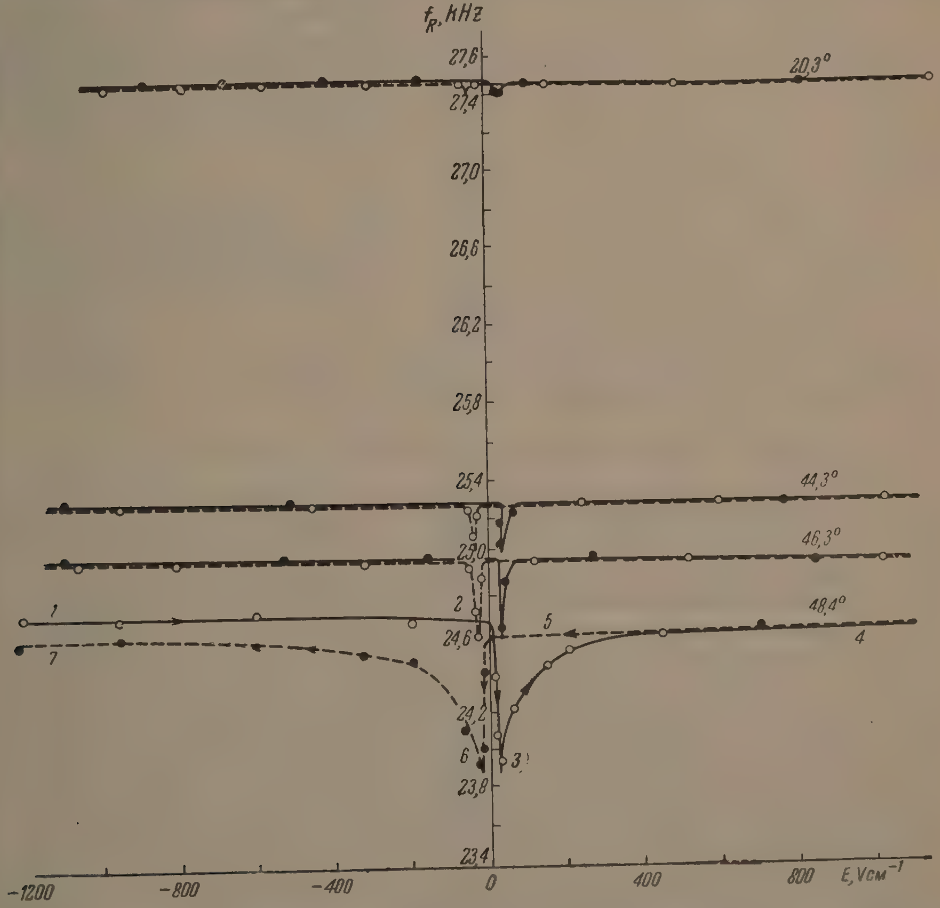


Рис. 1. Зависимость резонансной частоты бруска ТГС от постоянного переполяризующего поля для температур ниже точки Кюри

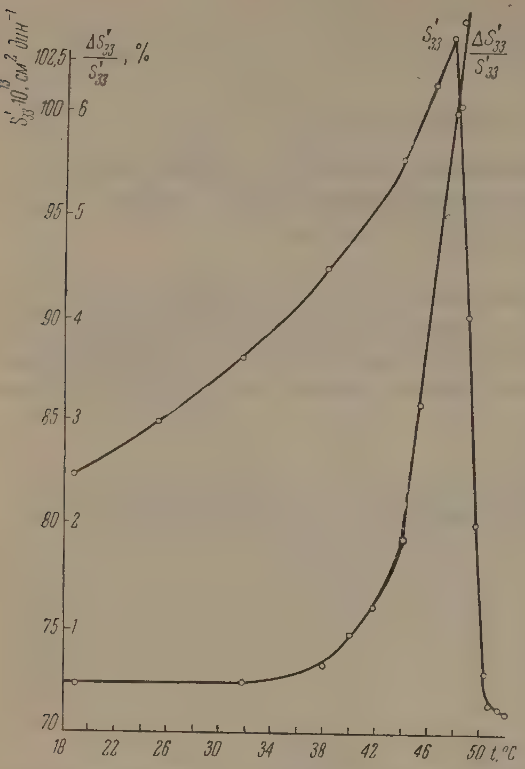


Рис. 2. Зависимость s'_{33} и $\Delta s'_{33}/s'_{33}$ того же образца от температуры. Поляризующее поле равно 1000 Vсм⁻¹

Измерения проводились по обычной методике регистрации резонансной и антирезонансной частот колеблющегося бруска. Размеры брусков были $48{,}73 \times 3{,}5 \times 1{,}5$ мм. На грани, перпендикулярные оси Y, были нанесены электроды из сусального серебра. Результаты измерений резонансной частоты образца в зависимости от постоянного переполяризующего поля при различных температурах представлены на рис. 1. Во всех случаях перед началом измерений образец выдерживался под постоянным поляризующим полем $E_{\text{п}} = 1000$ V см⁻¹ в течение часа. Последовательность измерений, которой мы придерживались, указана на рис. 1 (на кривой для $T = 48{,}4$°C) цифрами от 1 до 7. Легко видеть, что в момент переполяризации кристалл становится как бы «мягче», т. е. s'_{33} возрастает, в то время как f_R падает, причем по мере повышения температуры и приближения ее к точке Кюри растет величина

$$\Delta s'_{33} = s'_{33}\,(E_{\text{п}} = E_{\text{переполяр}}) - s'_{33}\,(E_{\text{п}} = 1000 \text{ V см}^{-1}).$$

Для исследованных образцов Δf_R менялась от 50 Hz при 20° до 950 Hz при 48°, а $\Delta s'_{33}$ изменялась от $0{,}36\cdot 10^{-13}$ до $6{,}12\cdot 10^{-13}$ см² дин⁻¹ соответственно.

На кривой *1* рис. 2 показана температурная зависимость s'_{33} для случая, когда постоянное поляризующее поле напряженностью 1000 Vсм⁻¹ во время измерения не снималось с образца. Ясно видно возрастание s'_{33} при повышении температуры, достижение максимального значения при 48° и резкое падение при более высоких температурах. Отметим, что температура 48° лежит ниже точки Кюри для данного кристалла, которая при $E_{\text{п}} = 0$ равна 49,1°, а при $E_{\text{п}} = 1000$ Vсм⁻¹ равна 50,3° (по измерениям диэлектрической проницаемости).

На кривой *2* рис. 2 показано изменение $\Delta s'_{33} / s'_{33}$ в зависимости от температуры. Плавный подъем $\Delta s'_{33} / s'_{33}$, начавшийся с $35 \div 36$°, далее переходит в резкий при $44 \div 46$°; при ~ 46° достигаются значения $\Delta s'_{33} / s'_{33}$, равные $6 \div 7\%$.

Следует, однако, обратить внимание на то, что при температуре выше температуры 48° обнаруживается сильная и обратная по характеру только что описанной зависимость постоянной s'_{33} от поляризующего поля. При температурах, близких к 48°, и слабых постоянных полях наблюдалось высокое значение f_R и соответственно низкое значение s'_{33}, в то время как при больших постоянных полях кристалл становится «мягче» и имеет низкое значение f_R (высокое s'_{33}). Весь этот эффект обнаруживается только в температурной области от 48 до 50,5°. Однако надежные результаты измерений удается получить лишь начиная с 48,5—48,8° (рис. 3). Изменения s'_{33} в зависимости от постоянного поля в этой

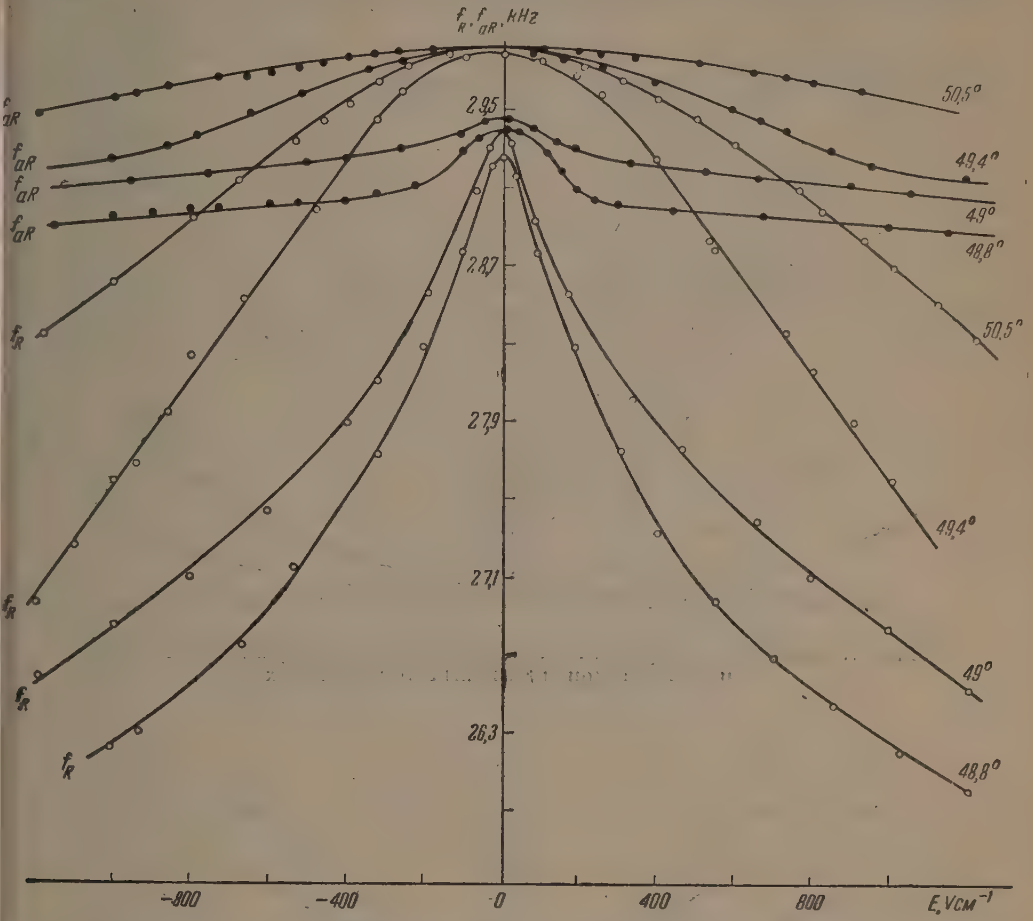


Рис. 3. Зависимость резонансной и антирезонансной частот того же образца от постоянного переполяризующего поля при различных температурах

области очень велики и достигают 30%. Например, для температуры 48,8° s'_{33} при $E = 0$ равно $72 \cdot 10^{-13}$ см² дин⁻¹, а при $E = 1000$ V см⁻¹ s'_{33} равно $92 \cdot 10^{-13}$ см² дин⁻¹, что хорошо видно из рис. 4.

Чтобы подойти к объяснению этого эффекта, мы сняли зависимость антирезонансной частоты f_{aR} колеблющегося бруска от напряженности постоянного поля для тех же температур, для которых проводились измерения f_R. Полученные кривые также изображены на рис. 3. По этим данным были рассчитаны коэффициенты электромеханической связи, значения которых приведены на рис. 5. Легко видеть, что с ростом постоянного поля растет коэффициент электромеханической связи K. Известно, что величина действующего пьезоэлектрического модуля d'_{33}, пропорциональна значению K, т. е.

$$d'_{23} = K \left(\frac{\varepsilon_{22}}{4\pi} s'_{33} \right)^{1/2},$$

где ε_{22}— диэлектрическая проницаемость.

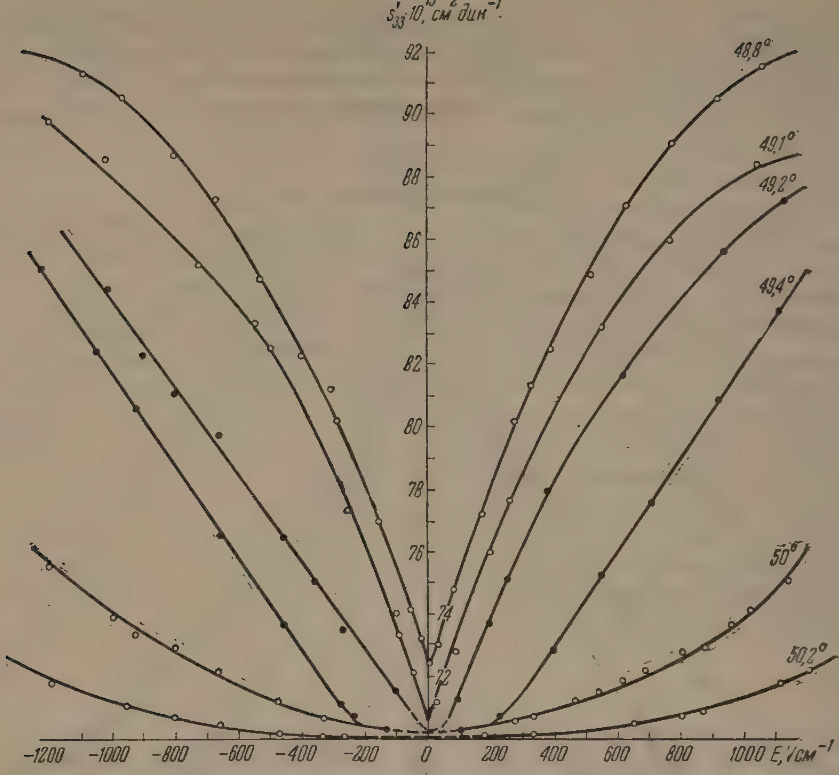


Рис. 4. Зависимость упругой постоянной s'_{33} того же образца от постоянного поля при различных температурах

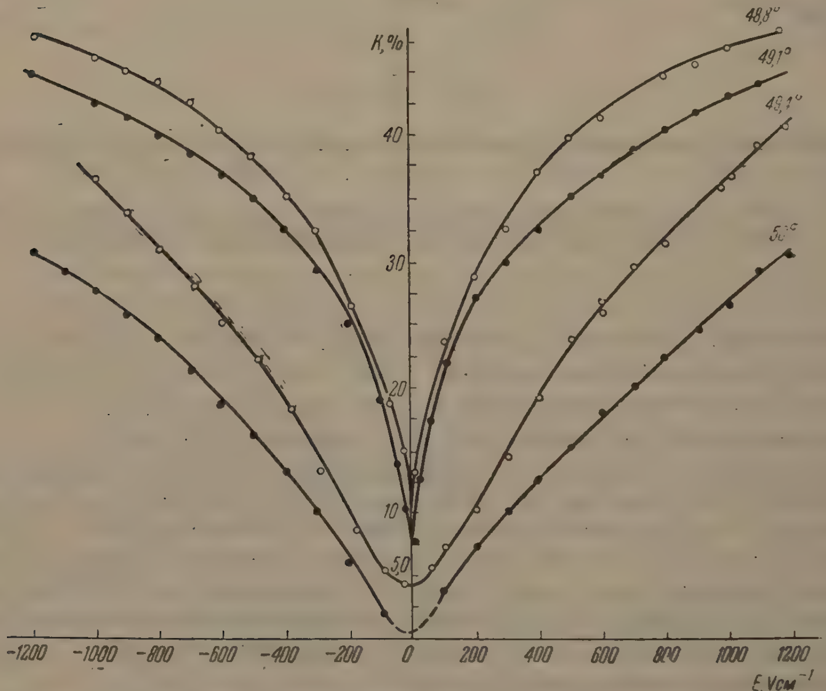


Рис. 5. Зависимость коэффициента электромеханической связи того же образца от постоянного поля при различных температурах

Таким образом, можно считать, что чем больше приложенное постоянное поле, тем больше степень нецентросимметричности кристалла. Однако по мере роста температуры все труднее становится нарушать нецентросимметричную структуру, которую кристалл имел бы при этих температурах в отсутствие внешних воздействий. Из рис. 2 и 4 видно, что в почти центросимметричном состоянии s'_{33} имеет уже низкое значение $\sim 70 \cdot 10^{-13}$ см^2 дин.$^{-1}$

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность И. В. Гавриловой за предоставление образцов и Л. А. Шувалову за обсуждение результатов.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Литература

1. Husimi K., Kataoka K., J. Phys. Soc. Japan, 14, 105 (1959).
2. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Александров К. С., Кристаллография, 4, вып. 1, 69 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. М. ГУРЕВИЧ и И. С. ЖЕЛУДЕВ

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА В ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ 0,01÷50 Hz

В работе [1] были изложены результаты исследований монокристаллов триглицинсульфата (ТГС) на инфранизких частотах, в основном на частоте 0,01 Hz. Результаты настоящей работы, проведенной на более совершенной аппаратуре с фотографической регистрацией петель гистерезиса, позволяют утверждать, что наблюдавшиеся в [1] аномалии проявляются во всем исследованном диапазоне частот 0,01 ÷ 50 Hz и не являются, таким образом, особенностями, свойственными только инфранизким частотам.

Блок-схема для исследования петель гистерезиса в диапазоне частот 0,01 ÷ 50 Hz показана на рис. 1. Эта схема отличается от примененной в [1] наличием осциллографа постоянного тока с внешним усилителем постоянного тока горизонтального канала. Приведенная схема отличается от применявшихся ранее схем для снятия квазистатических петель гистерезиса на кристаллах $BaTiO_3$ [2] и керамике $(Ba, Sr) TiO_3$ [3], кроме диапазона частот (ранее не использовавшегося для исследования сегнетоэлектрического гистерезиса), синусоидальной (взамен ступенчатой) формой подаваемого на образец напряжения, при сохранении низкого сопротивления выхода генератора (∼ 1 kΩ), и, наконец, осциллографическим безынерционным индикатором, заменившим обычно используемые электронные самописцы, обладающие заметной инерционностью.

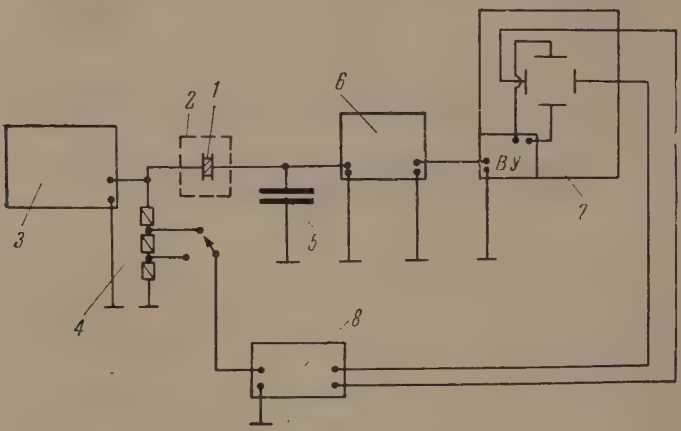


Рис. 1. Схема для исследования петель гистерезиса в диапазоне частот 0;01÷100 Hz: *1* — кристалл; *2* — термостат с точностью ± 0,01°; *3* — низкочастотный генератор НГПК-2; *4* — реостатный делитель напряжения; *5* — эталонный конденсатор; *6* — электрометрический вольтметр ЭМУ-3 ($R_{вх} \geqslant 10^{13}\,\Omega$); *7* — осциллограф постоянного тока ЭНО-1 (*ВУ* — внутренний усилитель постоянного тока вертикального канала — $R_{вх} = 520\,k\Omega$); *8*—внешний усилитель постоянного тока УИИП-2

Фотографии петель гистерезиса, полученные на этой схеме (рис. 2), полностью подтверждают выводы [1] о зависимости величины коэрцитивного поля E_c кристалла ТГС от частоты f и напряженности E электрического поля. Количественные зависимости приведены на рис. 3. Следует отметить, что зависимость E_c от E наблюдается и на частотах 10 и 50 Hz, т. е. не является особенностью, свойственной только инфранизкому диапазону частот (0,01 ÷ 0,1 Hz), который количественно исследовался в работе [1]. Расширение петель гистерезиса приводит к возрастанию потерь на гистерезис (рис. 4*a*), но эти потери всегда ниже потерь на 50 Hz при той же напряженности поля (рис. 4, *б*).

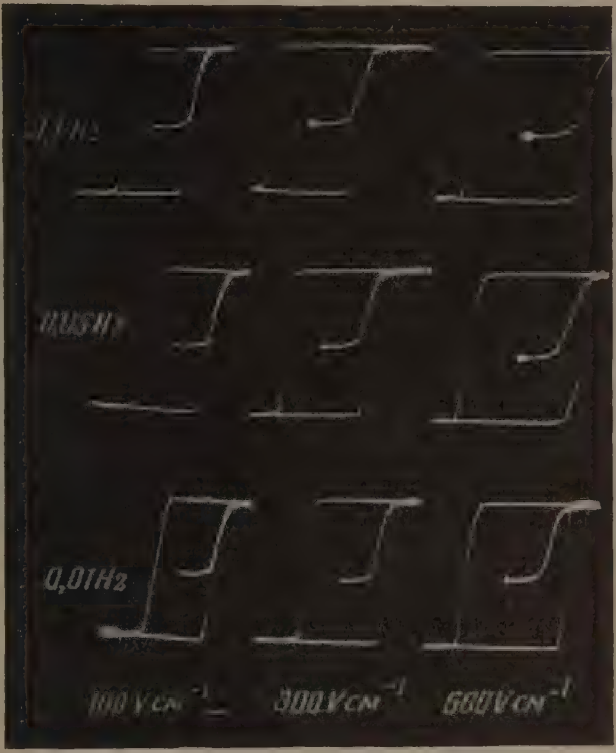


Рис. 2. Влияние частоты и напряженности электрического поля петли гистерезиса на инфранизких частотах (указаны амплитудные значения)

Рассматривая наблюдающиеся эффекты, следует обратить внимание, что подобные явления расширения петли гистерезиса при увеличении частоты и амплитуды электрического поля могли бы наблюдаться и в том случае, когда генератор имел бы сопротивление выхода, сравнимое с полным сопротивлением переключения кристалла $R_п$ в поле определенной частоты и амплитуды. Это последнее можно приближенно определить как

$$R_п \approx \frac{V_c \Delta\tau}{\Delta P_s s},$$

где V_c — коэрцитивное напряжение в вольтах; $\Delta\tau$ — время переключения кристалла (с момента изменения поляризации от $+P_s$ до $-P_s$) в сек; $\Delta P_s = |+P_s| + |-P_s|$ в к см$^{-2}$; s — площадь кристалла в см^2.

При прочих равных условиях $\Delta\tau \sim \frac{1}{fE_c}$, т. е. $R_п \sim \frac{1}{f}$ (зависимостью E_c от частоты в этом случае можно пренебречь, так как она незначительна)

Расчет показал, что при напряженности поля 100 V см$^{-1}$ сопротивление переключения $R_п$ кристалла ТГС оказалось для частоты 0,01 Hz равным $4{,}3 \cdot 10^6$ Ω, для частоты 0,05 Hz — $1{,}51 \cdot 10^6$ Ω и для частоты 0,1Hz—$8{,}5 \cdot 10^5$ Ω. Все эти значения много больше выходного сопротивления

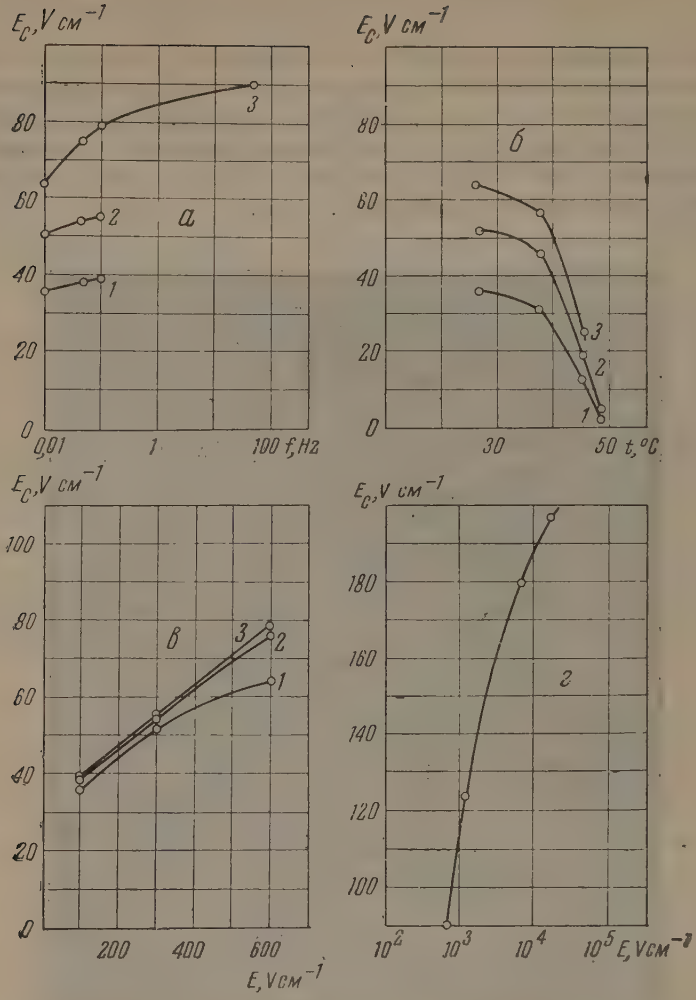


Рис. 3. Зависимость коэрцитивного поля от частоты, напряженности поля и температуры: *а*) *1* — $E = 100$ V см$^{-1}$; *2* — $E = 300$ V см$^{-1}$; *3* — $E = 600$ V см$^{-1}$; *б*) *1* — $E = 100$ V см$^{-1}$; *2* — $E = 300$ V см$^{-1}$; *3* — $E = 600$ V см$^{-1}$; *в*) *1* — $f = 0{,}01$ Hz; *2* — $f = 0{,}05$ Hz; *3* — $f = 0{,}1$ Hz; $t = 27{,}4°$; *г*) $f = 50$ Hz; $t = 29{,}5°$; *а*) и *б*) $t = 27{,}4°$; $f = 0{,}01$ Hz

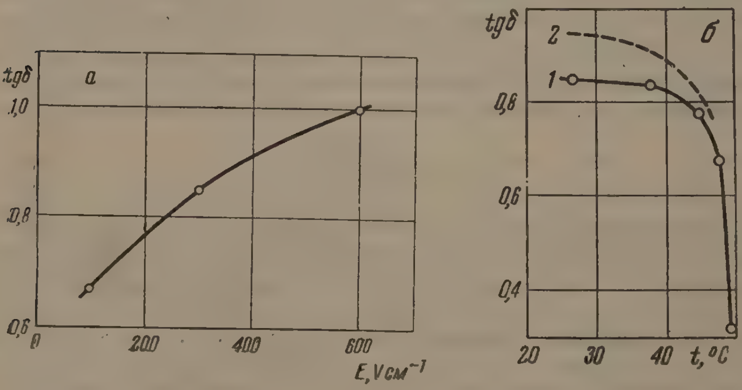


Рис. 4. Зависимость потерь на гистерезис от напряженности поля и температуры (tg δ рассчитан по петле гистерезиса): *а*) $f = 0{,}05$ Hz; $t = 27{,}4°$; *б*) *1* — $f = 0{,}05$ Hz; $E = 300$ V см$^{-1}$; $t = 27{,}4°$; *2* — $f = 50$ Hz; $E = 300$ V см$^{-1}$; $t = 27{,}4°$

генератора ($\sim 10^3\ \Omega$), и, следовательно, последнее не могло влиять на результаты измерения.

В работе [1] мы объясняли зависимость E_c от f и E «временем действия поля», сводимым к зависимости E_c от $dE/d\tau$. Петли гистерезиса, снятые на образцах кристалла, еще не подвергавшихся действию электрического поля, как правило, имеют вид, показанный на рис. 5. В этом случае кристалл сначала переводится из сдвойникованного состояния в монодоменное, а затем монодоменное состояние одного знака переходит в монодоменное состояние другого знака. Как видно из рисунка, процесс поляризации из начального состояния требует бо́льших полей, чем процесс переполяризации. В свою очередь, степень монодоменизации должна влиять на легкость переполяризации: если после переполяризации в кристалле все же остаются зародыши противоположного знака, то переполяризация должна происходить легче, т. е. при более низких напряженностях поля. По-видимому, чем больше амплитуда поля, тем большая степень монодоменизации кристалла достигается при этом и тем труднее происходит переполяризация. Этот эффект и является, видимо, причиной того, что увеличение амплитуды приводит к более заметному увеличению E_c, чем увеличение частоты (это видно на рис. 2). В пользу такого объяснения говорит также эффект «раскачки» кристалла ТГС, наблюдавшийся в работе [1].

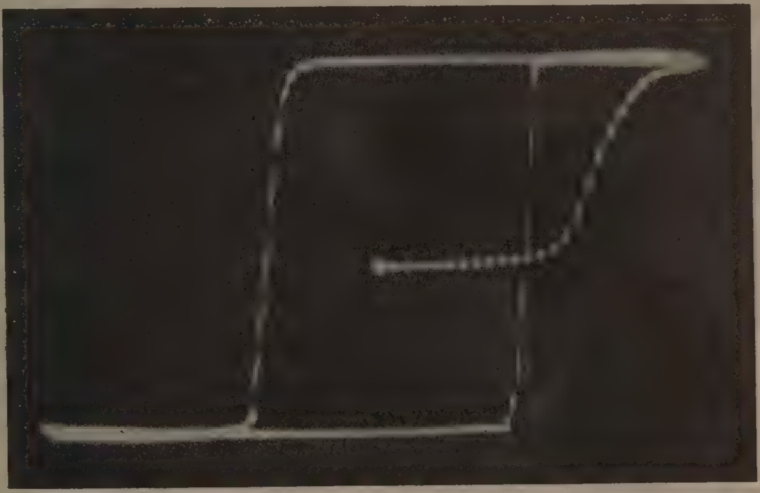


Рис. 5. Фотография петли гистерезиса с регистрацией девственной кривой в период «врабатывания»

Измерения температурного хода P_s, определенного из петель гистерезиса, полученных на частоте 0,05 Hz, а также измерения температурного хода диэлектрической проницаемости ε, показывают, что исследованный нами кристалл принципиально ничем не отличается от кристаллов, исследованных другими авторами (рис. 6).

Рассмотрим изменение формы петли гистерезиса при изменении частоты f и напряженности поля E при $E > E_s$ (E_s — поле насыщения). (Изменение формы петли гистерезиса при $E < E_s$ уже было рассмотрено и объяснено в работе [1]; надо только добавить, что при одинаковых E значения поляризации на инфранизкой частоте всегда выше, а величины E_c всегда ниже, чем на частоте 50 Hz.) Как уже было показано (рис. 2), с ростом f и E петля гистерезиса расширяется. Кроме того, с изменением f и E изменяется и прямоугольность петель гистерезиса (рис. 7). На рис. 7, *а* показано изменение формы петли гистерезиса в зависимости от напряженности поля в диапазоне инфранизких частот. Петля, снятая при более низкой напряженности поля (*2'*), менее прямоугольна, чем петля, снятая при большей напряженности (*1'*). Это можно объяснить следующим образом: понижение E приводит к понижению E_c, т. е. переполяризация происходит в этом случае при более низкой напряженности поля, а следовательно, за большее время [4]. На рис. 7, *б* показано изменение формы петли гистерезиса от частоты при одной и той же напряженности поля. Здесь выше частоты 0,1 Hz прямоугольность петли начинает ухудшаться за счет роста ΔE. Причина этого пока непонятна. Таким образом, оптимальная прямоугольность петли гистерезиса исследованного кристалла ТГС наблюдается при частоте около 0,1 Hz.

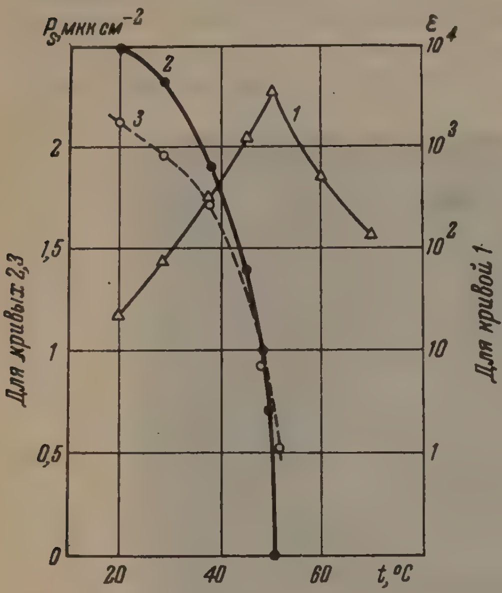


Рис. 6

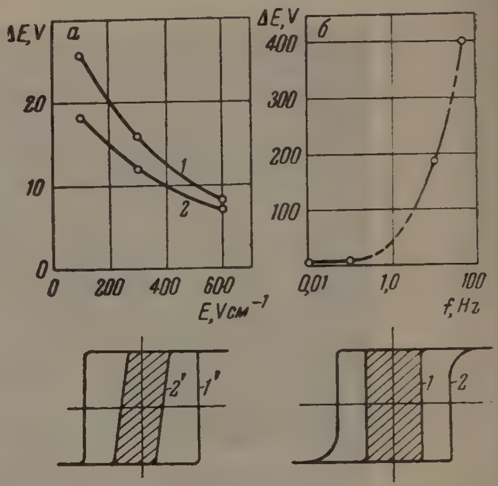


Рис. 7

Рис. 6. Температурные зависимости ε (*1*), измеренной на частоте 10^6 Hz и P_s, вычисленной из петель гистерезиса, снятые на частоте 0,05 Hz (*2* и *3*): *2* — наши данные; *3* — данные работы [6]

Рис. 7. Влияние частоты (*а*) и напряженности электрического поля (*б*) на форму петли гистерезиса: *а*) $E_{1'} > E_{2'}$: *1* — $f = 0{,}1$ Hz; *2* — $f = 0{,}01$ Hz; $t = 38°$; *б*) $\Delta E = E_s - E_c$ при частотах 0,01 ÷ 10 Hz $E = 600$ V см$^{-1}$ при частоте 50 Hz $E = 665$ V см$^{-1}$. *1* — инфранизкая частота; *2* — частота 50 Hz; $t = 38°$

Возвращаясь к рис. 5, отметим, что такое «врабатывание» кристалла ТГС заканчивается за один цикл, по-видимому, только при не слишком больших частотах (приблизительно сотые и десятые доли герца). При 50 Hz такое врабатывание на некоторых участках кристалла вообще может не происходить [5]. По петле, снятой на инфранизкой частоте с регистрацией девственной кривой (рис. 2 и 5), можно определять униполярность кристалла с точностью около 1%, а возможно, и большей.

В заключение авторы выражают благодарность И. В. Гавриловой и М. Ф. Колдобской за образцы кристаллов, представленные для измерений, и И. С. Резу за интерес к работе и обсуждение результатов.

Институт кристаллографии Академии наук СССР

Литература

1. Гуревич В. М., Желудев И. С., Рез И. С., Кристаллография, 5, вып. 5, 802 (1960).
2. Wieder H. H., J. Appl. Phys. **27**, 413 (1956).
3. Brown F., J. Amer. Cer. Soc., **42**, 350 (1959).
4. Merz W. J., Phys. Rev., 95, 690 (1954).
5. Мелешина В. А., Желудев И. С., Рез И. С., Гаврилова И. В., Колдобская М. Ф. Доклад на III Совещании по сегнетоэлектрикам, январь, М., 1960.
6. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Юрин В., Кристаллография, 4, вып. 1, 125 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Т. Х. ЧОРМОНОВ

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

Физические свойства кристаллов сегнетовой соли и многих других егнетоэлектриков весьма сильно изменяются под влиянием даже слабых внешних воздействий. Тем сильнее должно сказаться на них влияние такого фактора, как ультразвуковые колебания. И действительно, в результате сложных физико-механических процессов, имеющих место при воздействии ультразвука, поверхностный слой кристалла в значительной степени упрочняется. Но характер такого рода упрочнения до сих пор изучался недостаточно.

Целью настоящей работы является выяснение влияния ультразвука на некоторые физические свойства кристаллов сегнетовой соли.

Выращивание кристаллов сегнетовой соли при действии ультразвука

Выращивание кристаллов сегнетовой соли производилось в отдельных термостатированных кристаллизаторах по методу планетарного вращения. Температура в ультратермостате поддерживалась с точностью до ± 0,05°. В качестве кристаллизатора был использован химически чистый пирексовый сосуд, снабженный специальной мешалкой. При выращивании кристаллов сегнетовой соли кристаллизационная среда герметически закрывалась.

Для ультразвукового воздействия на кристаллы сегнетовой соли в процессе их роста был использован магнитострикционный преобразователь с частотой 21,5 kHz и удельной мощностью 2 W см$^{-2}$. Кристаллизатор находился почти на поверхности вибратора.

Процесс кристаллизации кристаллов сегнетовой соли регулировался путем изменения интенсивности ультразвука, действующего на растущий кристалл. Действие ультразвука в данном случае ускоряет подвижность ионов при кристаллизации кристаллов. Однако с увеличением интенсивности ультразвука однородность кристаллов сегнетовой соли ухудшается. Для выращивания однородных кристаллов необходима очень малая скорость кристаллизации и очень малая величина интенсивности действия ультразвуковых волн.

Исследование микротвердости озвученных кристаллов сегнетовой соли

Микротвердость испытуемых образцов кристаллов сегнетовой соли определялась с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузках от 20 до 200 Г. Для определения микротвердости «озвученных» кристаллов у каждого образца измерялось по пяти отпечатков, определялась микротвердость каждого из них, а затем выводилось среднее. Полученные результаты свидетельствуют о том, что физико-механические свойства озвученных кристаллов сегнетовой соли заметно отличаются от свойств обыкновенных кристаллов. Озвученные образцы имеют микротвердость в среднем порядка 77 кГ мм$^{-2}$; микротвердость неозвученных образцов равна 58 кГ мм$^{-2}$.

Под действием ультразвука структура кристалла сегнетовой соли становится мелкозернистой и кристалл упрочняется. Степень упрочения кристаллов сегнетовой соли зависит от интенсивности и продолжительности действия ультразвука.

Влияние ультразвука на диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери кристаллов сегнетовой соли

Диэлектрическая проницаемость ε и диэлектрические потери tg δ кристаллов сегнетовой соли, подвергшихся действию ультразвука, измерялись электрометром типа СГ-1М и Q-метром типа КВ-1.

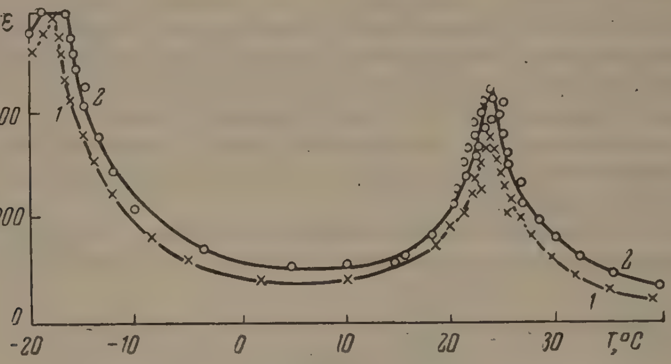


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов сегнетовой соли

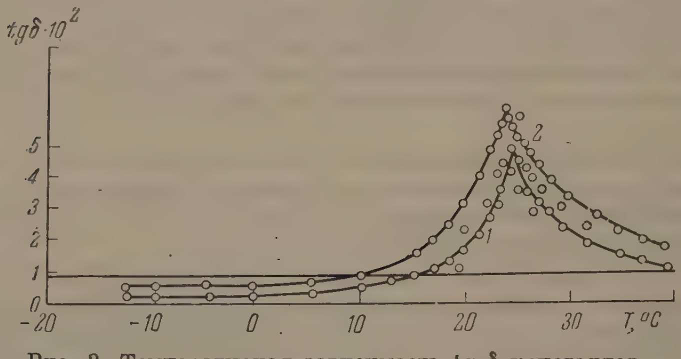


Рис. 2. Температурная зависимость tg δ кристаллов сегнетовой соли

Была исследована зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов сегнетовой соли, подвергшихся действию ультразвука, от температуры (рис. 1, кривая *1*). Для сравнения показана зависимость диэлектрической проницаемости обыкновенной сегнетовой соли (кривая *2*). Легко видеть, что диэлектрическая проницаемость кристаллов сегнетовой соли, подвергшихся действию ультразвука, отличается от диэлектрической проницаемости обыкновенной сегнетовой соли.

Исследованы также диэлектрические потери образцов X-среза кристаллов сегнетовой соли, подвергшихся действию ультразвука, в зависимости от температуры; результаты показаны на рис. 2 (кривая *1*). Легко видеть, что диэлектрические потери кристаллов сегнетовой соли под действием ультразвука значительно уменьшаются по сравнению с диэлектрическими потерями обыкновенной сегнетовой соли (кривая *2*). Под действием ультразвука, вероятно, происходит измельчение доменной структуры кристаллов сегнетовой соли, что приводит к уменьшению их диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.

О влиянии ультразвука на ширину размытия и на интенсивность интерференционных линий сегнетовой соли

Рентгенографическое исследование ширины размытия и ослабления интенсивности интерференционных линий кристаллов сегнетовой соли, подвергшихся действию ультразвука, проводилось методом обратной съемки. Для рентгенографирования озвученных образцов сегнетовой соли была использована рентгеновская трубка БСВ-4 с медным анодом. При этом использовалась переделанная камера со специально сконструированной кассетой, которая позволяет получить без ее перезарядки на одной полуцилиндрической пленке шесть рентгенограмм с симметрично расположенными интерференционными линиями. Отметим, что усовершенствованная кассета дает, несомненно, лучшие результаты по сравнению с обычной кассетой камеры КРОС-1.

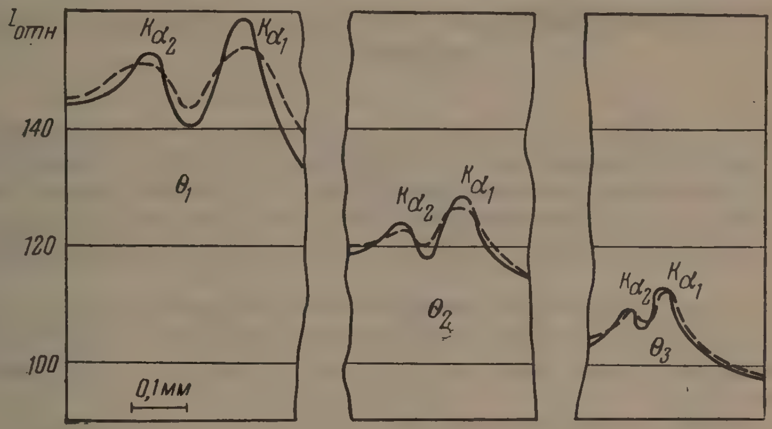


Рис. 3. Изменение интенсивности и ширины линий рентгенограммы кристалла сегнетовой соли при воздействии на него ультразвука. Сплошные линии — неозвученный кристалл, штриховые линии — озвученный кристалл

Результаты рентгенографического изучения ширины размытия и ослабления интенсивности интерференционных линий озвученных кристаллов сегнетовой соли показаны на рис. 3, из которого видно, что действие ультразвука приводит к более тонкой структуре кристаллов, вследствие чего происходит заметное увеличение ширины размытия интерференционных линий с большими углами скольжения.

Интенсивность интерференционных линий с большими углами скольжения у озвученных образцов ослабляется по сравнению с интенсивностью линий с теми же углами скольжения у неозвученных кристаллов сегнетовой соли. Это ослабление интенсивности, по-видимому, также можно объяснить измельчением доменов в кристаллах, подвергавшихся действию ультразвука.

Казахский политехнический
институт

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Э. В. СТАУЭР

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТИТАНАТА БАРИЯ НА ЗВУКОВЫХ ЧАСТОТАХ

В 1956 г. Гарман [1] сообщил об излучении слабого желтоватого света из приэлектродных слоев монокристаллов титаната бария под действием переменного электрического поля радиотехнической частоты. Впоследствии электролюминесценция была обнаружена у керамических образцов $BaTiO_3$, а также у $SrTiO_3$, TiO_2, $KNbO_3$, $CaTiO_3$ и $PbZrO_3$ [2—4].

Исследование корреляции между особенностями поведения электролюминесценции этих материалов и их сегнетоэлектрическими свойствами может помочь изучению этих материалов и, в частности, их поверхностных слоев [5].

В настоящей работе показано, что при подаче на керамические образцы титаната бария электрического поля звуковой частоты они, начиная с некоторого порогового напряжения, излучают видимый в темноте желтоватый или розоватый свет. Свечение наблюдается у образцов с электродами из серебра, аквадага, графита и прозрачного слоя SnO_2. Образцы, содержащие небольшие добавки Fe, Ni, Nb, Zr и Pb, дают менее яркую электролюминесценцию.

Интенсивность электролюминесценции достигает максимума вблизи точки Кюри. Максимум свечения при обратном температурном ходе сдвинут в сторону более низких температур аналогично сдвигам максимумов диэлектрической проницаемости ε [6] в наведенной рентгеновским облучением фото-э. д. с. [7].

При повышении частоты от 20 Hz до 20 kHz яркость свечения возрастает; характер этого возрастания определить трудно вследствие быстрого нагревания образцов при повышенных частотах.

У некоторых образцов, особенно при повышенных температурах, можно фотоэлектронным умножителем зафиксировать свечение и под действием постоянного поля. Но напряжения при этом должны быть на порядок больше, чем напряжения, вызывающие электролюминесценцию в переменном поле.

Увеличение интенсивности электролюминесценции титаната бария при повышении приложенного поля укладывается в эмпирическую закономерность

$$L = AV^b,$$

где A и b — постоянные для данной частоты и температуры; b меняется от 3 до 4.

При наложении на образец, возбуждаемый переменным полем, смещающего постоянного электрического поля происходит уменьшение яркости свечения, аналогично наблюдаемому при этом уменьшению ε [8]. Чем больше смещающее поле, тем яркость свечения меньше; при больших смещающих полях интенсивность свечения достигает постоянных значений (рис. 1).

При одностороннем сжатии образца по направлению электрического поля наблюдается снижение интенсивности свечения. При снятии давления с образца происходит вспышка свечения, после которой свечение восстанавливает свою первоначальную яркость. Диэлектрическая проницаемость образцов под действием механического давления изменяется аналогично [9].

Интенсивность электролюминесценции зависит от предыстории образцов титаната бария. Свечение не остается постоянным во времени. Наиболее яркое в момент подачи напряжения оно снижается сначала быстро, а затем более медленно. Под микроскопом видно, что свечение ярче у электродов и убывает по мере продвижения в глубь образца (рис. 2 см. вклейку *I* к стр. 1316).

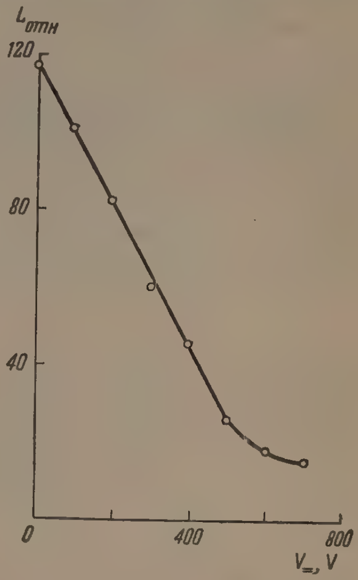


Рис. 1. Зависимость интенсивности электролюминесценции титаната бария от постоянного смещающего поля ($V_\sim = 350$ V, $f = 2$ kHz)

Осциллографические наблюдения показывают, что при возбуждении синусоидальным напряжением возникают пики свечения в течение каждого полупериода приложенного напряжения. Максимумы свечения несколько опережают амплитудные значения напряжения (рис. 3, *а* см. вклейку I стр. 1316). При возбуждении электролюминесценции трапециевидным напряжением свечение происходит только во время изменения поля (рис. 3, *б*). Если подать на фотоэлектронный умножитель свет только от одного электрода, то видно, что у каждого электрода пик свечения возникает только в тот период, когда к электроду приложено положительное напряжение (рис. 3, *в*). При больших напряжениях появляется очень слабый пик также и в отрицательные полупериоды.

Механизм возникновения свечения у титаната бария еще не вполне ясен. Однако, сопоставляя волны яркости электролюминесценции $BaTiO_3$ и более изученного ZnS [10], можно высказать некоторые соображения.

При подаче на электрод отрицательного напряжения под действием возникающего в поверхностном слое [11, 12] электрического поля высокой напряженности происходит автоэлектронная эмиссия из катода или освобождение электродов с поверхностных уровней. Освобожденные электроны, ускоряясь в поле, вызывают посредством ударной ионизации появление электронно-дырочных пар. Процесс продолжается до тех пор, пока поле не достигнет своей максимальной величины. Когда на электрод подается положительное напряжение, электроны, ранее сместившиеся в область низкого поля, возвращаются к дыркам, и, рекомбинируя с ними, возможно, через уровни примесей, вызывают свечение тонкого приэлектродного слоя.

Корреляция электролюминесценции с сегнетоэлектрическими свойствами титаната бария в первом приближении проявляется в том, что при изменении диэлектрической проницаемости образцов вследствие различных внешних влияний (температуры, давления, смещающего постоянного поля и т. д.) происходит изменение тока через образец и, следовательно, изменение интенсивности свечения, связанное с сегнетоэлектрическими особенностями материала.

В заключение автор выражает благодарность Ф. И. Коломойцеву за руководство работой, а также Е. А. Стафийчук за предоставление ряда образцов.

Днепропетровский гос. университет

Литература

1. Harman G. G., Bul. Am. Phys. Soc., **1**, 112 (1956).
2. Harman G. G., Raybold R. L., Phys. Rev., **104**, 1498 (1956).
3. Harman G. G., Rev. Sci. Instr., **28**, 127 (1957).
4. Harman G. G., Phys. Rev., **111**, 27 (1958).
5. Nat. Bur. Stand. Techn News Bull., **42**, 206 (1958).
6. Синяков Е. В., Никоненко А. С., Научн. зап. Днепропетровск. гос. ун-та, **45**, 29 (1956).
7. Коджеспиров Ф. Ф., Диссертация— Днепропетровск. гос ун-т, 1958.
8. Синяков Е. В., Стафийчук Е. А., Синегубова Л. С., Ж. эксперим. и теор физ., **21**, 1396 (1951).
9. Ижак И. А., Диссертация.— Днепропетровск. гос. ун-т, 1956.
10. Frankl D. R., Phys. Rev., **III**, 1540 (1958).
11. Kanzig W., Phys. Rev., **98**, 549 (1955).
12. Chynoweth A. G., Phys. Rev., **102**, 705 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

С. В. БОГДАНОВ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЬЕЗОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ $BaTiO_3$

1. Диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов $BaTiO_3$ (пьезоэлементов) должна отличаться от диэлектрической проницаемости неполяризованной керамики. Это отличие может быть вызвано: а) пьезоэлектрической реакцией, б) ориентацией доменов, произведенной при поляризации образцов.

Рассмотрим эти эффекты отдельно.

Пьезоэлектрическая реакция. Любой пьезоэлемент является электромеханическим преобразователем, т. е. имеется взаимосвязь между электрическими и механическими величинами, характеризующими данный преобразователь. Эта связь может быть описана следующими выражениями [1]:

$$\begin{aligned} D_n &= \varepsilon^{\sigma}_{mn} E_m - 4\pi d_{nkl} \cdot \sigma_{kl}, \\ \xi_{ij} &= s^{E}_{ijkl} \sigma_{kl} - d_{mij} E_m; \end{aligned} \tag{1}$$

здесь D_n и E_m — компоненты электрической индукции и электрического поля; σ_{kl} и ξ_{ij} — компоненты механического напряжения и деформации; s^{E}_{ijkl} — компоненты модуля гибкости при $E = 0$; $\varepsilon^{\sigma}_{mn}$ — компоненты диэлектрической проницаемости при отсутствии механических напряжений; d_{mkl} — компоненты пьезомодулей.

Из соотношений (1) следует, что диэлектрическая проницаемость «свободного» кристалла ($\varepsilon^{\sigma}_{mn}$) больше, чем диэлектрическая проницаемость «зажатого» кристалла (ε^{ξ}_{mn}). В частности, для $BaTiO_3$ можно получить следующие соотношения:

$$\varepsilon^{\sigma}_{33} - \varepsilon^{\xi}_{33} = 4\pi \left[\frac{d^2_{33}}{s^E_{33}} + \frac{2d^2_{31}}{s^E_{11} + s^E_{12}} - \frac{4d_{33} d_{31} \cdot s^E_{13}}{s^E_{33}\,(s^E_{11} + s^E_{12})} \right], \tag{2}$$

$$\varepsilon^{\sigma}_{11} - \varepsilon^{\xi}_{11} = 4\pi \frac{d^2_{15}}{s^E_{44}}. \tag{3}$$

Так как неполяризованная керамика не обладает суммарным пьезоэффектом, естественно допустить, что ее диэлектрическая проницаемость должна приближаться к ε^{ξ} поляризованной керамики, измеренной при той же частоте. Таким образом, можно предполагать, что $\varepsilon^{\sigma} > \varepsilon_{k1}$ и $\varepsilon^{\xi} \approx \varepsilon_{k2}$, где ε_{ki} — диэлектрическая проницаемость неполяризованной керамики, измеренная на частотах f_1 и f_2, соответствующих измерениям ε^{σ} и ε^{ξ}.

Ориентационный эффект. Так как диэлектрические проницаемости ε^{*}_{11} и ε^{*}_{33} однодоменного монокристалла не равны друг другу ($\varepsilon^{*}_{11} > \varepsilon^{*}_{33}$), то упорядочение доменной структуры, произведенное при поляризации, может вызывать изменение диэлектрической проницаемости всего образца [2]. Так, если до поляризации

$$\varepsilon_k = \frac{1}{3}\,(2\varepsilon^{*}_{11} + \varepsilon^{*}_{33}),$$

то после нее

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} &= \frac{1}{6}[(4 + \cos\theta + \cos^2\theta)\varepsilon^*_{11} + (2 - \cos\theta - \cos^2\theta)\varepsilon^*_{33}], \\ \varepsilon_{33} &= \frac{1}{3}[(2 - \cos\theta - \cos^2\theta)\,\varepsilon^*_{11} + (1 + \cos\theta + \cos^2\theta)\,\varepsilon^*_{33}] \end{aligned} \tag{4}$$

(θ — максимальный угол между направлением поляризующего поля и направлением остаточной поляризации отдельных доменов)

Как видно из (4), при $\theta < 90°$ $\varepsilon_{33} < \varepsilon_k < \varepsilon_{11}$ и лишь при $\theta = 90°$ $\varepsilon_{33} = \varepsilon_k = \varepsilon_{11}$.

Изменение диэлектрической проницаемости, вызываемое упорядочением доменной структуры, будет накладываться на изменение, обусловленное пьезоэлектрической реакцией. В данной работе мы оценим относительную роль этих процессов и сопоставим теоретические значения (2) и (3) с наблюдаемыми на практико.

2. Измерения проводились на керамических образцах $BaTiO_3$ двух партий, несколько различающихся по технологическому режиму их получения; в каждой партии было по 30 образцов. Образцы имели форму кубиков с ребром 10,0 мм. Измерения диэлектрической проницаемости до и после поляризации проводились на двух частотах — 50 Hz и 11 MHz, т. е. на частотах, лежащих значительно ниже и значительно выше резонансной частоты, которая для наших образцов составляла около 250 кгц. Это позволяет считать, что ε поляризованных образцов, измеренная на 50 Hz, есть ε^σ, а измеренная на частоте 11 MHz — ε^ξ. У поляризованных образцов статическим методом измерялись пьезомодули d_{33} и d_{31}, причем как измерения пьезомодулей, так и измерения ε проводились через $10 \div 15$ суток после поляризации, когда пьезоэлектрические свойства образцов достигают стабильного состояния. Результаты измерений приведены в табл. 1, где даны средние величины для каждой партии образцов.

Таблица 1

Партия образцов	ε_k при 50 Hz	ε_k при 11 MHz	ε^σ_{33}	ε^ξ_{33}	d_{33}, ед. CGSE	$\frac{1}{2}(d_{32}+d_{31})$, ед. CGSE
I	1660	1460	1770	1290	$5{,}4 \cdot 10^{-6}$	$-1{,}9 \cdot 10^{-6}$
II	1510	1330	1640	1200	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	$-1{,}9 \cdot 10^{-6}$

Из приведенных в табл. 1 данных видно следующее.

1. Диэлектрическая проницаемость неполяризованной керамики зависит от частоты, уменьшаясь с ее увеличением.

2. Диэлектрическая проницаемость свободного кристалла ε^σ_{33}, как и следовало ожидать, оказалась больше, чем ε_{k1}.

3. Диэлектрическая проницаемость зажатого кристалла ε^ξ_{33} оказалась меньше, чем ε_{k2}.

Как указывалось выше, можно было ожидать, что пьезоэлектрическая реакция приведет лишь к превышению ε^σ_{33} над ε_{k1}, в то время как ε^ξ_{33} останется примерно равной ε_{k2}. Поэтому уменьшение ε^ξ_{33} по сравнению с ε_{k2} естественно было отнести за счет ориентационного эффекта.

Из выражения (4) следует, что если уменьшение ε^ξ_{33} по сравнению с ε_{k2} действительно вызвано ориентационным эффектом, то должно наблюдаться увеличение ε^ξ_{11} по сравнению с ε_{k2} и ε^ξ_{33}. Из (4) можно оценить и ожидаемое превышение ξ^ξ_{11} над ε^ξ_{33}, а именно:

$$\varepsilon^\xi_{11} - \varepsilon^\xi_{33} = 1{,}5\,(\varepsilon_{k2} - \varepsilon^\xi_{33}). \tag{5}$$

Таким образом, для наших образцов можно было ожидать, что $\varepsilon^{\xi}_{11} - \varepsilon^{\xi}_{33} \approx 225$ или около 18% от ε^{ξ}_{33}.

Для проверки этого со всех образцов 1-й и 2-й партий электроды с граней *3* были удалены и нанесены (методом вакуумного распыления) новые электроды; у 25 образцов каждой партии на грани *1*, а у 5 — вновь на грани *3* (для проверки качества электродов). После этого вновь была измерена диэлектрическая проницаемость этих образцов на частотах 50 Hz и 11 MHz. Результаты этих измерений (средние для каждой партии), сопоставленные с предыдущими, представлены в табл. 2

Таблица 2

Партия образцов	$\varepsilon^{\sigma}_{33}$	$\varepsilon^{\sigma}_{11}$	ε^{ξ}_{33}	ε^{ξ}_{11}	Контрольные	
					$\varepsilon^{\sigma}_{33}$	ε^{ξ}_{33}
I	1770	1710	1290	1270	1730	1290
II	1640	1560	1200	1170	1620	1210

Как видно из табл. 2, диэлектрическая проницаемость ε^{ξ}_{11} оказалась примерно равной ε^{ξ}_{33}. В то же время по характеристикам контрольных образцов видно, что нанесение новых электродов практически не отразилось на их свойствах. Таким образом, наблюдаемое снижение ε^{ξ}_{33} по сравнению с ε_{k2} нельзя объяснить ориентационным эффектом.

Объяснение этого явления, как нам кажется, состоит в том, что домены неполяризованной керамики нельзя считать полностью пьезоэлектрически зажатыми, в то время как у поляризованных образцов, которые колеблются как целое, эффект пьезоэлектрического зажатия проявляется значительно полнее.

Таблица 3

Партия образцов	$(\varepsilon^{\sigma}_{33} - \varepsilon^{\xi}_{33})$ теор. по соотн. (2)	$(\varepsilon^{\sigma}_{33} - \varepsilon^{\xi}_{33})$ эксп.	$(\varepsilon^{\sigma}_{33} - \varepsilon^{\xi}_{33})$ эксп. — $-(\varepsilon_{k1} - \varepsilon_{k2})$	$(\varepsilon^{\sigma}_{11} - \varepsilon^{\xi}_{11})$ теор. по соотн. (3)	$(\varepsilon^{\sigma}_{11} - \varepsilon^{\xi}_{11})$ эксп.	$(\varepsilon^{\sigma}_{11} - \varepsilon^{\xi}_{11})$ эксп. — $-((\varepsilon_{k1} - \varepsilon_{k2})$
I	290	480	280	287	440	240
II	270	440	260	268	390	210

Однако если стать на эту точку зрения, то возникает вопрос, чем объясняется снижение ε_k неполяризованной керамики при увеличении частоты; является ли это следствием пьезоэлектрической реакции, или же проявлением диэлектрической релаксации? Судить об этом механизме, как нам кажется, можно по величине разности $(\varepsilon^{\sigma}_{nn} - \varepsilon^{\xi}_{nn})$. Если снижение диэлектрической проницаемости неполяризованной керамики с увеличением частоты обязано пьезоэлектрическому эффекту, то оно должно полностью войти в наблюдаемую разность $(\varepsilon^{\sigma}_{nn} - \varepsilon^{\xi}_{nn})_{\text{эксп}}$, которая в этом случае должна приближаться к ожидаемой теоретически по соотношению (2). Если же снижение ε_k вызвано диэлектрической релаксацией, то для оценки пьезоэлектрической реакции из полного изменения $(\varepsilon^{\sigma}_{nn} - \varepsilon^{\xi}_{nn})_{\text{эксп}}$ следует вычесть изменение $(\varepsilon_{k1} - \varepsilon_{k2})$, не вызванное пьезоэлектрической причиной. Для подсчета значений $(\varepsilon^{\sigma}_{33} - \varepsilon^{\xi}_{33})_{\text{теор}}$ и $(\varepsilon^{\sigma}_{11} - \varepsilon^{\xi}_{11})_{\text{теор}}$ мы воспользовались измеренными значениями пьезомодулей d_{33}, d_{31}, эмпирическим соотношением $d_{15} \approx d_{33} - d_{31}$ и значениями s^{E}_{ij} для керамики $BaTiO_3$, приведенными в работе [3]. Результаты подсчетов приведены в табл. 3. Следует иметь в виду, что вычисленное значение разности $(\varepsilon^{\sigma}_{11} - \varepsilon^{\xi}_{11})_{\text{теор}}$ не может претендовать на достаточную точность из-за погрешностей в определении d_{15} и s^{E}_{44}.

Как видно из табл. 3, теоретические значения $(\varepsilon_{33}^{\sigma} - \varepsilon_{33}^{\xi})_{\text{теор}}$ хорошо совпадают с величиной $[(\varepsilon_{33}^{\sigma} - \varepsilon_{33}^{\xi})_{\text{эксп}} - (\varepsilon_{k1} - \varepsilon_{k2})]$, что свидетельствует в пользу предположения о том, что снижение ε_k с увеличением частоты происходит вследствие диэлектрической релаксации. В пользу этого вывода можно высказать еще следующее соображение: так как линейные размеры отдельных доменов в керамическом образце не превышают 10^{-3} см, то для них эффект пьезоэлектрического зажатия должен был бы наблюдаться лишь при частотах, заметно превышающих 10^8 Hz.

3. Из приведенных выше данных можно сделать следующие выводы:

а) в неполяризованной керамике $BaTiO_3$ отдельные домены составляющих ее микрокристаллов нельзя считать полностью пьезоэлектрически зажатыми (при частотах до 10^8 Hz);

б) снижение диэлектрической проницаемости неполяризованной керамики с увеличением частоты является результатом диэлектрической релаксации.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Литература

1. Мэзон У., Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике.— ИЛ, М., 1952.
2. Вул Б. М., Богданов С. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, № 3, 374 (1956)
3. Don Berlincourt, Jaffe H., Phys. Rev., **111**, № 1, 143 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. И. ЗАЙЦЕВА, Р. Е. ПАСЫНКОВ, В. И. ПОЗЕРН
и А. М. ЭЛЬГАРД

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛЯРИЗОВАННОЙ КЕРАМИКИ В СИЛЬНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Ряд применений пьезокерамики требует знания диэлектрических свойств этих материалов в сильных электрических полях звукового и ультразвукового диапазона частот. Однако эти свойства исследованы недостаточно, что объясняется значительными трудностями при измерениях в сильных полях вследствие разогрева образца за счет диэлектрических потерь. В работе [1] приведены лишь данные по диэлектрическим потерям в поляризованной керамике $BaTiO_3$ в полях до 4 kV $см^{-1}$ при частоте 1kHz. Данные о зависимости диэлектрической проницаемости поляризованной керамики от напряженности поля, насколько нам известно, в литературе не приводились. В настоящей работе приведены некоторые результаты исследования зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь поляризованной керамики от напряженности поля.

Теория вопроса

Рассмотрим поведение однодоменного монокристалла $BaTiO_3$ в сильных переменных полях. Полученные в результате такого исследования качественные зависимости, как будет ясно из дальнейшего, могут быть с известным приближением распространены и на поляризованную керамику.

Так же как и в работе Холоденко [2], рассмотревшего явление гистерезиса однодоменного монокристалла, за исходное выражение берем разложение термодинамического потенциала Ф системы в виде ряда по степеням составляющих поляризации P_i вплоть до членов шестого порядка. Затем используем численные значения коэффициентов разложения α_1, β_1, γ_1, β_2 и γ_2 и их зависимости от температуры согласно Мейерхоферу [3], который предполагал для $BaTiO_3$ в точке Кюри фазовый переход 1-го рода. При решении уравнений состояния

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_i} = E_i \tag{1}$$

(E_i — составляющая электрического поля) и определении областей выполнения условий устойчивости

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_i^2} > 0 \tag{2}$$

учитываем составляющие индуцированной поляризации P_{ui} вплоть до P_{ui}^5 для (1) и P_{ui}^4 для (2). Следуя Холоденко, вводим удобные для качественной оценки безразмерные величины

$$\boldsymbol{P}_i = \frac{P_i}{\sqrt{-\frac{\beta_1}{\gamma_1}}} \quad \text{и} \quad e_i = \frac{E_i}{\sqrt{-\frac{\beta_1^5}{\gamma_1^3}}}.$$

Безразмерная индуцированная поляризация p_{uz} для области тетрагональной симметрии ищется в форме разложения

$$p_{uz}(e_z) = \sum_{u=0}^{5} a_n e_z^n \, , \tag{3}$$

где коэффициенты a_n выражаются через безразмерную спонтанную поляризацию p_{0i} и коэффициенты α_1, β_1, γ_1, т. е. являются известными функциями температуры. Полагая затем $e = e_0 \sin \omega t$ и подставляя в (3), имеем

$$p_{uz}(t) = \sum_{n=1}^{5} p_{uz}^n (a_n e) \sin (n\omega t - \varphi_n), \tag{4}$$

где p_{uz}^n — амплитуда n-й гармоники.

Из (4) могут быть найдены как полная составляющая диэлектрической проницаемости ε, так и та ее часть, которая связывается с измерением определенной гармоники тока:

$$\varepsilon_{zz\,\text{полн}} \approx 4\pi \frac{P_{uz}}{E_z}\,; \qquad \varepsilon_{zz}^n = 4\pi \frac{P_{uz}^n}{E_z}.$$

Наибольший интерес представляет $\varepsilon_{zz}^{1'}$ — диэлектрическая проницаемость, определенная по первой гармонике тока; именно эта величина измеряется при использовании наиболее точных резонансных и мостовых методов измерения и имеет практическое значение при расчетах контуров с сегнетокерамическими конденсаторами, работающих в сильных полях.

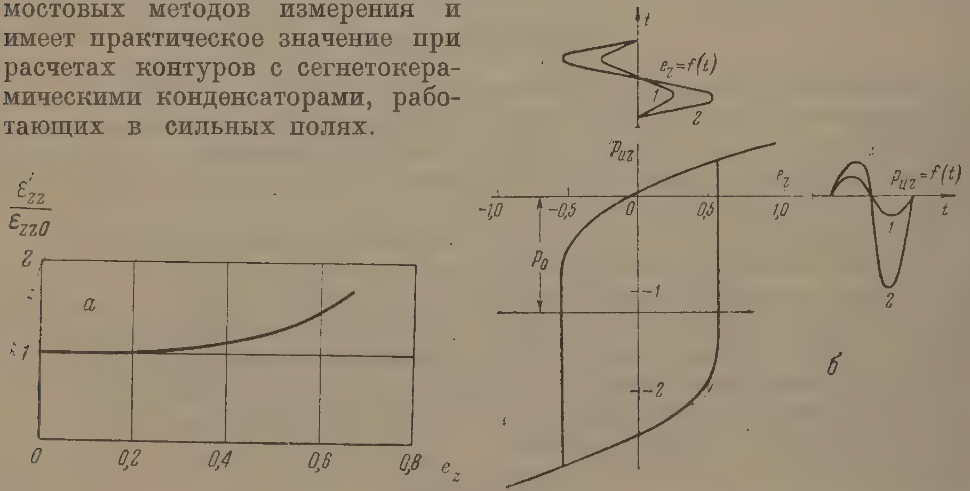


Рис. 1. Теоретические зависимости $\varepsilon_{zz}^{1'}$ (*а*) и P_{uz} (*б*) от e_z для однодоменного монокристалла ($T = 20°$). На рис. (*а*) $\frac{E_z}{E_c} = 1$ при $e_z \approx 0,5$

На рис. 1, *а* приведена теоретическая кривая относительного изменения ε_{zz}^1 в зависимости от изменения электрического поля e_z. Возрастание $\varepsilon_{zz}^1(e_z)$ можно понять, исходя из следующих соображений. На рис. 1, *б* показана петля гистерезиса, получающаяся из выражения (1). При воздействии на образец переменного поля индуцированная поляризация будет изменяться, как показано на этом рисунке, а именно: с ростом амплитуды поля при положительной полуволне поляризация возрастает слабо, а при отрицательной полуволне — более резко. Такая зависимость индуцированной поляризации от поля приводит к нелинейному росту ее первой гармоники, а следовательно, и диэлектрической проницаемости, рассчитанной по первой гармонике тока.

Принимая во внимание, что формы гистерезисных петель однодоменного монокристалла и поляризованной керамики имеют качественное сходство, можно применить к последней приведенное выше рассуждение и, следовательно, ожидать качественного совпадения теоретической кривой (рис. 1, *а*) с данными эксперимента для поляризованной керамики.

Проведенное здесь рассмотрение справедливо для таких значений E_z, которые не превосходят величину коэрцитивного поля. Если, однако, предположить существование области значений $E_z > E_c$, при которых не возникает необратимой деполяризации образца, то из рассмотрения рис. 1, *б* можно сделать предположение о появлении точки максимума на кривой ε^1_{zz} (e_z) (о возможности существования таких полей см. [4]).

Следует подчеркнуть, что теоретическая интерпретация зависимости диэлектрических потерь от поля значительно сложнее и здесь не рассматривается.

Методика и результаты экспериментальных исследований

Зависимости диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь tg δ определялись резонансным методом с использованием как параллельного, так и последовательного контуров. На рис. 2 показана принципиальная схема установки для измерений. Измерительный контур настраивался на резонанс при помощи вариометра $L_к$. Резонанс устанавливался по минимуму тока в цепи контура, фиксируемому вольтметром или осциллографом V_2, подключенным через фильтр *Ф* к шунту $R_ш$. Фильтр был настроен на частоту первой гармоники тока, так что измеряемые величины соответствовали первой гармонике тока. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь рассчитывались из емкости и эквивалентного сопротивления потерь образца, определяемых из условия резонанса и по отношению напряжения на контуре к току, протекающему через контур, при резонансе.

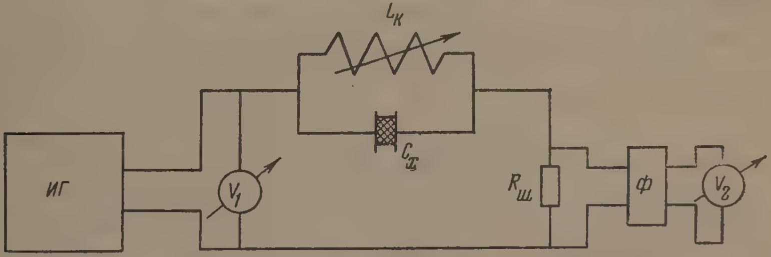


Рис. 2. Принципиальная схема установки для измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь

Для предотвращения нагревания образцов вследствие диэлектрических потерь измерение в сильных полях проводилось в импульсном режиме с большой скважностью. При длительности импульса 10 ÷ 20 *мсек* и интервале между импульсами 1 ÷ 5 *сек* образцы, как показали измерения, практически не разогревались. Генератор *ИГ* (см. рис. 2) позволял установить необходимый импульсный режим и произвести регулировку подаваемого на образец напряжения.

Измерение напряжения и тока, а также контроль за их формой при импульсном режиме производились при помощи осциллографов типа ЭНО-1 на частоте 10 kHz. Температура образца (измерения проводились при комнатной температуре) контролировалась термопарой. Погрешность измерения емкости и тангенса угла потерь не превышала соответственно

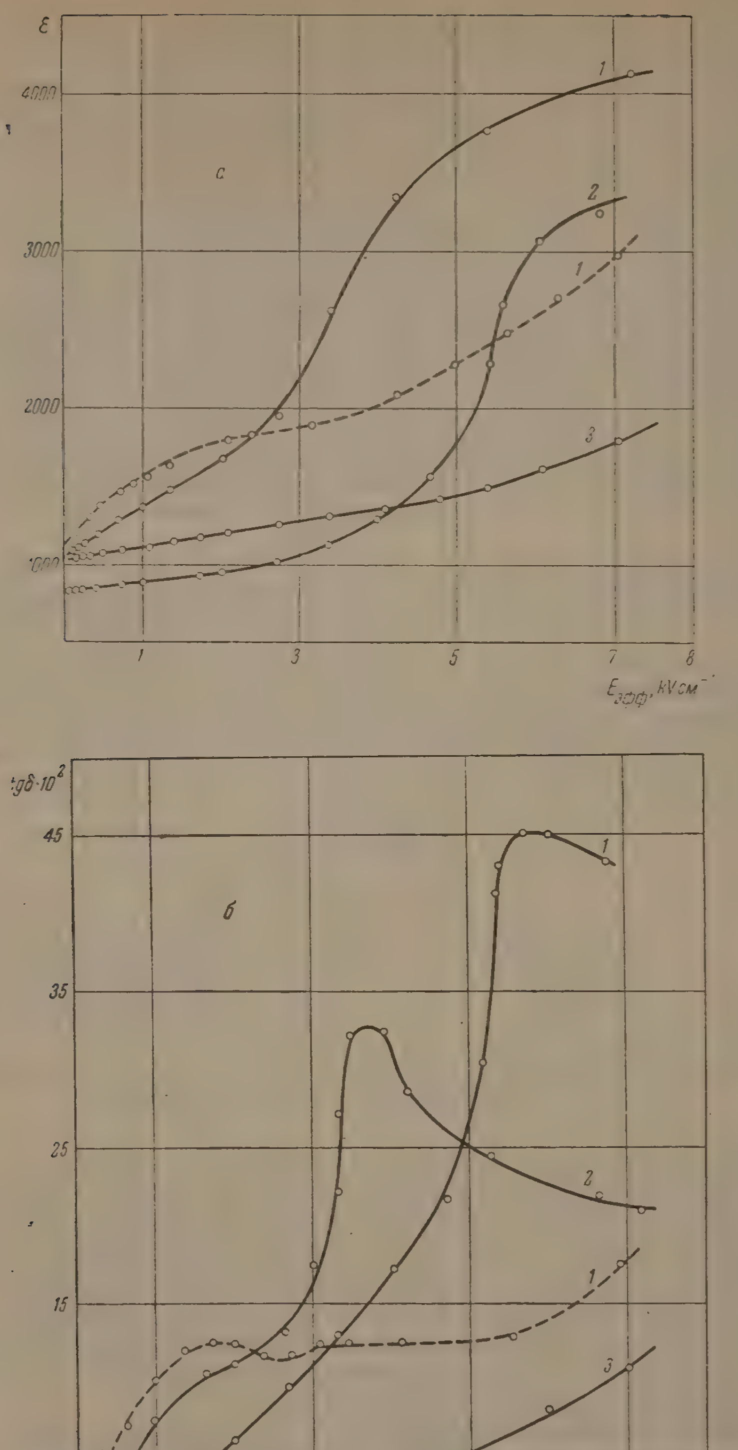


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости ε^{1}_{zz} (*а*) и тангенса угла потерь tg δ (*б*) от напряженности электрического поля для поляризованной керамики различного состава. *1* — $BaTiO_3$ (пунктирная кривая для неполяризованной керамики); *2* — 94% $BaTiO_3$ — 6% $CaTiO_3$; *3* — 95% $BaTiO_3$ — 5% $CaTiO_3$ — 0,75% $CoCO_3$

± 5 и $\pm 20\%$. Образцы были приготовлены из одной технологической партии керамики по три образца каждого состава и имели толщину 1,55 мм. Полученные результаты усреднялись, причем разброс не превышал погрешности измерений.

Поляризация образцов производилась следующим образом. Нагретые до температуры Кюри образцы подвергались действию постоянного поля 0,8 kV мм$^{-1}$ в течение часа при максимальной температуре и затем при постепенном охлаждении до комнатной температуры. Измерение образцов проводилось через трое суток после поляризации.

Зависимость ε^1_{zz} и tg δ от поля измерялись на образцах трех составов: $BaTiO_3$; 94% $BaTiO_3$—6% $CaTiO_3$ и 95% $BaTiO_3$—5% $CaTiO_3$—0,75% $CoCO_3$.

Как видно из рис. 3, *а*, с увеличением напряженности поля ε^1_{zz} растет, причем в некотором интервале полей, характерном для каждого состава, происходит более резкое возрастание. Соответственно в этом же интервале происходит также резкое возрастание tg δ, завершающееся максимумом для $BaTiO_3$. Такое более резкое возрастание имеет место, когда амплитудное значение действующего на образец поля становится близким к величине его статического коэрцитивного поля. Следует отметить, что статическое коэрцитивное поле для исследуемых составов керамики равно ~4,5 kV см$^{-1}$ для $BaTiO_3$, ~7,0 kV см$^{-1}$ для 94% $BaTiO_3$—6% $CaTiO_3$ и ~ 8,5 kV см$^{-1}$ для 95% $BaTiO_3$ — 5% $CaTiO_3$ — 0,75% $CoCO_3$ [5, 6].

Наряду с поляризованными образцами $BaTiO_3$ были исследованы и неполяризованные. Как видно из рис. 3, значения ε^1_{zz} и tg δ неполяризованной керамики с ростом поля сначала выше, чем у поляризованной; но затем в полях, близких к значению статического коэрцитивного поля, ε^1_{zz} и tg δ поляризованной керамики начинают возрастать более резко, так что в сильных полях достигают более высоких значений. Такие же закономерности имеют место и для двух других составов.

Отмеченная особенность может быть объяснена тем, что в слабых полях поляризованная керамика, будучи электрически более жесткой, имеет более низкую диэлектрическую проницаемость и тангенс угла потерь. Однако в сильных полях, близких к значению статического коэрцитивного поля, реакция доменов поляризованной керамики возрастает более резко, в результате чего происходит возрастание ε^1_{zz} и tg δ. Следует отметить, что в сильных переменных полях, амплитуда которых близка к значению статического коэрцитивного поля, возможная переориентация доменов обратима, так что исходная остаточная поляризация после снятия с образца напряжения практически полностью восстанавливается. Исследование деполяризации образцов $BaTiO_3$, проведенное путем измерения пьезомодуля в сильных переменных полях [4], а также в слабом поле после воздействия сильным полем, показало, что при комнатной температуре поляризация сохраняется вплоть до полей, равных или даже несколько превосходящих значение статического коэрцитивного поля.

Следует отметить, что полученные зависимости диэлектрической проницаемости поляризованной керамики от напряженности поля в пределах полей, где еще не происходит необратимая переориентация доменов (деполяризация), находятся в качественном согласии с выводами приведенных выше теоретических представлений.

Литература

1. Baerwald H. G., Berlincourt D. A., J. Acoust. Soc. America, **25**, 703 (1953).
2. Холоденко Л. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 369 (1957).
3. Meyerhofer D., Phys. Rev., **112**, № 2 (1958).
4. Велюханова Г. А., Пасынков Р. Е., Позерн В. И., Эльгард А. М., см. настоящий номер журнала, стр. 1362.
5. Gray A. L., Herbert J. M., Acustica, **6**, 265 (1956).
6. Schofield D., Brown R. E., Canad. J. Phys., **35**, 369 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Г. А. ВЕЛЮХАНОВА, Р. Е. ПАСЫНКОВ, В. И. ПОЗЕРН и А. М. ЭЛЬГАРД

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛЯРИЗОВАННОЙ КЕРАМИКИ В СИЛЬНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Теория вопроса

При определении теоретических зависимостей $d_{33}(E_z)$ и $d_{31}(E_z)$ мы исходим из тех же предпосылок, что и при выводе зависимости $\varepsilon_{zz}(E_z)$ [1].

Используя хорошо известное выражение термодинамического потенциала Ф однодоменного монокристалла с учетом упругой и электроупругой частей энергии [2, 3], получим для области тетрагональной симметрии уравнения состояния:

$$E_z = \frac{\partial \Phi}{\partial P_z}, \tag{1а}$$

$$u_{33} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{33}} = \nu_{33} P_z^2, \tag{1б}$$

$$u_{11} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{11}} = \nu_{31} P_z^2, \tag{1в}$$

где σ_{ik} и u_{ik} — соответственно компоненты тензоров напряжений и деформаций, P_z и E_z — составляющие поляризации и поля, приложенного вдоль сегнетоэлектрической оси, ν_{33} и ν_{31} — коэффициенты электрострикции [2, 3].

Уравнение (1а) решено в [4] в виде $P_z = f(E_z)$ и в [1] для индуцированной поляризации $P_{uz} = f(E_z)$. Выделяя ту часть деформации u_{uik}, которая возникает при приложении поля, получим

$$u_{u33} = \nu_{33}(2P_{0z}P_{uz} + P_{uz}^2); \tag{2а}$$

$$u_{u11} = \nu_{31}(2P_{0z}P_{uz} + P_{uz}^2). \tag{2б}$$

Далее, как и в [1 и 4], удобно ввести безразмерные переменные p_{uz}, p_{0z} и e_z; используя затем полученную в [1] зависимость $p_{uz}(e_z)$ и вводя ее в (2а) и (2б) и пренебрегая членами с e_z^6 и более высокого порядка, получим систему (2) в виде

$$u_{uik} = \nu_{ik} \sum_{n=0}^{5} b_n e_z^n. \tag{2'}$$

Полагая $e_z = e_0 \sin \omega t$, выразим (2′) в виде разложения по гармоникам:

$$u_{uik}(t) = \nu_{ik} \sum_{n=0}^{5} c_n (e_z^n b_n) \sin(n\omega t + \varphi_n), \tag{3}$$

где c_n — известные функции коэффициентов разложения термодинамического потенциала и степеней поля e_z.

Наибольший интерес, с нашей точки зрения, представляет изучение первой гармоники в выражении для u_{uik}, так как именно эта величина определяет эффективность работы пьезоэлектрического преобразователя на частоте механического резонанса. Кроме того, эта величина удобна для сравнения с экспериментальными данными. Для первой гармоники $u_{ik}^{(1)}$ имеем

$$u_{33}^{(1)}(t) = \nu_{33} c_1 \sin \omega t;$$
$$u_{11}^{(1)}(t) = \nu_{31} c_1 \sin \omega t.$$

Определенные для первой гармоники пьезомодули описываются формулами

$$d_{33}^{(1)} = \frac{\nu_{33} c_1}{E_z}$$

и (4)

$$d_{31}^{(1)} = \frac{\nu_{31} c_1}{E_z}\,.$$

Зависимость $d_{ik}^{(1)}$ от поля вычислена для двух значений температур в относительных единицах $\frac{d_{33}^{(1)}}{d_{330}} = \frac{d_{31}^{(1)}}{d_{310}} = f(e_z)$, где d_{330} и d_{310} — пьезомодули, измеренные в очень слабых полях (рис. 1). Полученная зависимость может быть объяснена на основе следующих соображений. Если ограничиться такими полями, при которых P_{uz} все же достаточно мало по сравнению с P_{0z} $\left(\text{практически достаточно положить } P_{uz} = \frac{1}{3} P_{0z}\right)$, то в уравнениях (2а) и (2б) можно без ущерба для точности пренебречь вторыми членами и переписать их в следующем виде:

$$u_{u33} = 2\nu_{33} P_0 P_u(E_z);$$
$$u_{u31} = 2\nu_{31} P_{z0} P_{uz}(E_z). \qquad (5)$$

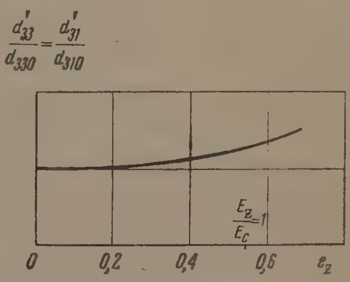


Рис. 1. Расчетная зависимость $\frac{d_{33}^{(1)}}{d_{330}} = \frac{d_{31}^{(1)}}{d_{310}}$ (в интервале от 0 до 2) от поля для температуры 20°. Масштаб по оси ординат равен 1

Отсюда видно, что $u_{uik}(E_z)$ определяется зависимостью $P_{uz}(E_z)$, и поэтому

$$d_{33}^{(1)}(E_z) = \frac{2\nu_{33} P_{0z}}{4\pi}\, \varepsilon_{zz}^{(1)}(E_z); \qquad d_{31}^{(1)}(E_z) = \frac{2\nu_{31} P_{0z}}{4\pi}\, \varepsilon_{zz}^{(1)}(E_z).$$

Следовательно, становится ясным совпадение зависимостей

$$\varepsilon(e_z) \text{ и } d_{ik}(e_z),$$

т. е.

$$\frac{\varepsilon_{zz}^{(1)}}{\varepsilon_{zz0}} \approx \frac{d_{33}^{(1)}}{d_{330}} = \frac{d_{31}^{(1)}}{d_{310}} = f(e_z).$$

Результаты экспериментальных исследований

Зависимость пьезомодулей $\frac{d_{33}^{(1)}}{d_{330}}$ и $\frac{d_{31}^{(1)}}{d_{310}}$ от E_z определялась на цилиндрических образцах, поляризованных тангенциально и радиально и изготовленных из трех составов:

$BaTiO_3$, 95% $BaTiO_3$ — 5% $CaTiO_3$ и $BaTiO_3$ — 0,75% $CoCO_3$.

Методика измерений была следующей (рис. 2). На помещенный в воздухе образец подавались одиночные импульсы, заполненные строго синусоидальным напряжением, имеющим частоту 8 kHz. Длительность импульса была равна 5 мсек, частота собственного механического резонанса образцов — 15 kHz. Развиваемое образцом звуковое давление, пропорциональное при работе вне резонанса в воздухе произведению $d_{ik}E_z$, фиксировалось установленным на некотором расстоянии широкополосным приемником звука. Снятый с узкополосного настроенного на 8 kHz фильтра сигнал измерялся на осциллографе. Температура образца, которая практически не изменялась даже при наложении полей ~8kV см$^{-1}$, фиксировалась термопарой. При эксперименте образец помещался в имеющий звукопрозрачное «окно» термостат, позволявший менять температуру от −20 до +40°. Поскольку измерялся относительный эффект, точность измерений и повторяемость результатов были вполне удовлетворительными.

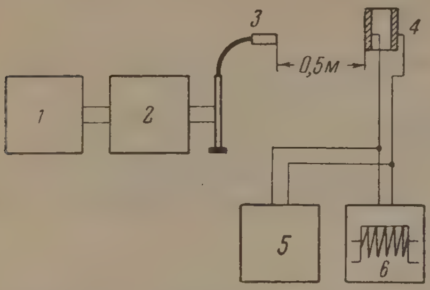


Рис. 2. Схема установки для исследования зависимости пьезомодуля от поля: *1* — осциллограф, *2* — фильтр, *3* — микрофон, *4* — образец, *5* — осциллограф, *6* — генератор

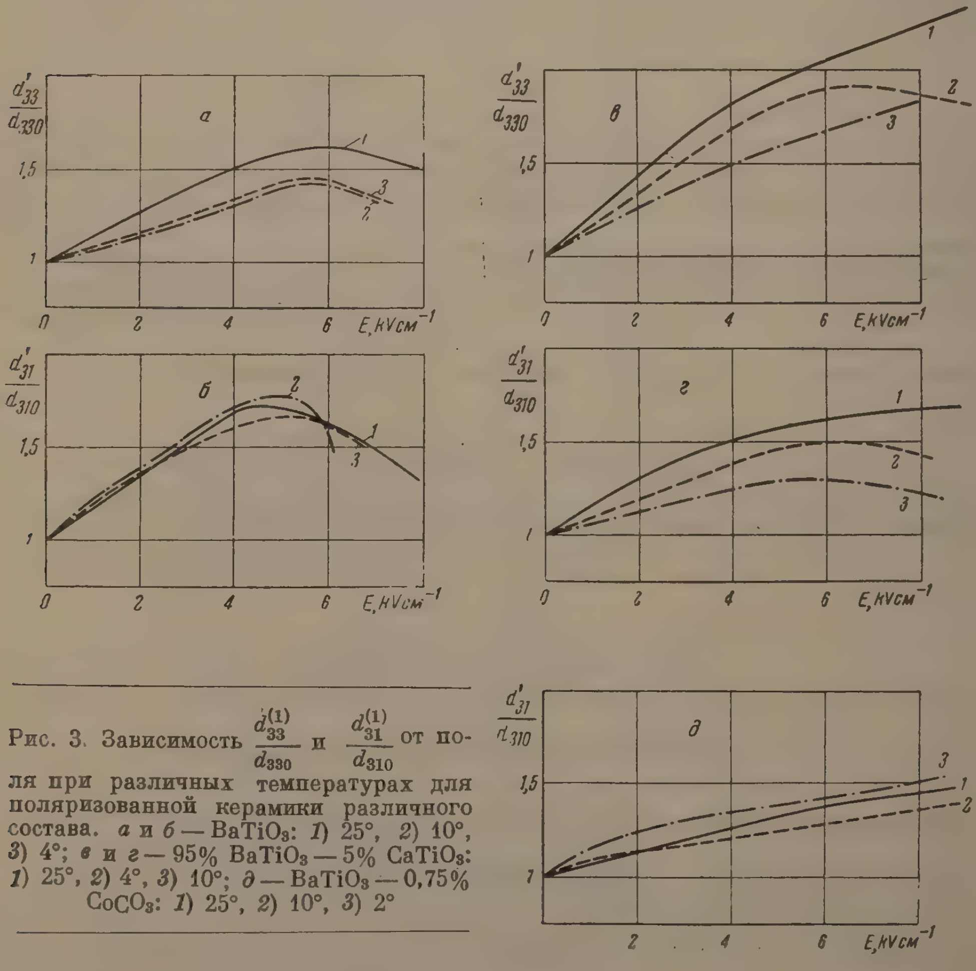


Рис. 3. Зависимость $\frac{d_{33}^{\prime(1)}}{d_{330}}$ и $\frac{d_{31}^{(1)}}{d_{310}}$ от поля при различных температурах для поляризованной керамики различного состава. *а* и *б* — $BaTiO_3$: *1*) 25°, *2*) 10°, *3*) 4°; *в* и *г* — 95% $BaTiO_3$ — 5% $CaTiO_3$: *1*) 25°, *2*) 4°, *3*) 10°; *д* — $BaTiO_3$ — 0,75% $CoCO_3$: *1*) 25°, *2*) 10°, *3*) 2°

Зависимость $\frac{d_{ik}^{(1)}}{d_{ik0}}$, снятая для трех указанных выше составов при трех фиксированных температурах, представлена на рис. 3, из рассмотрения которого можно сделать следующие выводы.

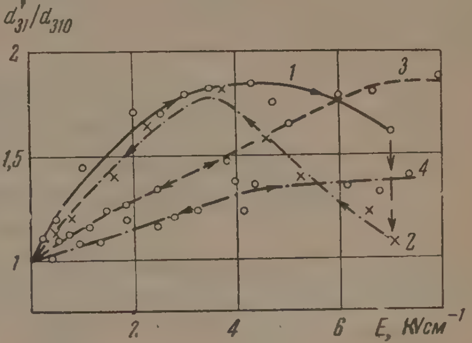


Рис. 4. Прямой и обратный ход зависимости $\frac{d_{31}^{(1)}}{d_{310}}$ от поля с выдержкой при $E_{\sim} = 8$ kV см$^{-1}$ в течение 30 мин.: *1* и *2* — прямой и обратный ход, соответственно, для $BaTiO_3$; *3* — прямой и обратный ход для 95% $BaTiO_3$—5% $CaTiO_3$; *4* — прямой и обратный ход для $BaTiO_3$ — 0,75% $CoCO_3$

1. Отношение $\frac{d_{ik}^{(1)}}{d_{ik0}}$ при росте напряженности поля вплоть до полей $\sim 4{,}5$ kV см$^{-1}$ для всех трех составов при всех температурах возрастает.

2. При полях, превышающих 4,5 kV см$^{-1}$, $\frac{d_{ik}^{(1)}}{d_{ik0}}$ заметно убывает (оставаясь больше единицы) для $BaTiO_3$, менее заметно убывает для состава 95% $BaTiO_3$ — 5% $CaTiO_3$ и продолжает возрастать для электрически наиболее «жесткого» состава $BaTiO_3$ — 0,75% $CoCO_3$.

3. Имеет место качественное соответствие между поведением $d_{33}^{(1)}$ и $d_{31}^{(1)}$.

4. Прямой и обратный ход $\frac{d_{ik}^{(1)}}{d_{ik0}}(E_{\sim})$, снятый с выдержкой при поле 8 kV см$^{-1}$ в течение 30 мин с целью определения наличия деполяризации (рис. 4), показали полное совпадение для составов 95% $BaTiO_3$—5% $CaTiO_3$ и $BaTiO_3$—0,75% $CoCO_3$ и некоторое расхождение для $BaTiO_3$. При этом для $BaTiO_3$ в случае выдержки при максимальном поле 8 kV см$^{-1}$ в течение 30 мин имеет место возврат к исходному значению d_{ik0}. Таким образом, для $BaTiO_3$ имеется некоторая неоднозначность в значении $d_{ik}^{(1)}$ при прямом и обратном ходе $E_z > E_c$, не связанная с необратимыми изменениями d_{ik0} и, по-видимому, P_{0z}.

В целом имеется качественное соответствие с теоретическими зависимостями $d_{ik}^{(1)}(E_z)$ и кривыми для $\varepsilon^{(1)}(E_z)$ при значениях электрических полей $E_z < E_c$. Это соответствие особенно хорошо выражено для электрически наиболее жесткого состава $BaTiO_3$ — 0,75% $CoCO_3$. Коэрцитивные поля для трех исследованных составов равны: 4,5 kV см$^{-1}$ для $BaTiO_3$, 7 kV см$^{-1}$ для $Ba(Ca)TiO_3$ и 8,5 kV см$^{-1}$ для $Ba(CaCo)TiO_3$ [5, 6].

Представляется интересным исследование поведения более высоких гармоник: $d_{ik}^{(2)}(E_z)$, $d_{ik}^{(3)}(E_z)$ и т. д. и сопоставление зависимости $d_{ik}(E_{\sim})$ с видом петель гистерезиса, полученных на звуковых частотах в импульсном режиме при различных временах выдержки в больших полях.

Литература

1. **Зайцева В. И., Пасынков Р. Е., Позерн В. И., Эльгард А. М.**, см. настоящий номер журнала, стр. 1357.
2. Холоденко Л. П., Ж. эксперим. и теор физ., 31, № 2, 251 (1956).
3. Смоленский Г. А., Пасынков Р. Е., Ж. эксперим и теор. физ., 24, № 1, 69 (1953).
4. Холоденко Л. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, № 3, 372 (1957).
5. Gray A. Z., Herbert J. M., Acustica, 6, 265 (1956).
6. Schofield D., Brown R. F., Canad. J. Phys., 35, 369 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

И. П. КОЗЛОБАЕВ

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТИТАНАТЕ БАРИЯ

Величина индуцированной поляризации $P_{\text{и}}$ в поликристаллическом титанате бария, наведенной приложенным механическим напряжением σ_{zz}, определяется, согласно теории сегнетоэлектрических явлений [1, 2], выражением $P_{\text{и}} = P_z - P_{0z} = \frac{\gamma_1\sigma_{zz}}{2\beta_1 P_{0r}}$, где P_z — полная поляризация, P_{0z} — спонтанная поляризация, β_1 и γ_1 — коэффициенты разложения термодинамического потенциала, зависящие от давления и температуры.

В некотором удалении от точки Кюри, где $P_{0z} \gg P_{\text{и}}$, пьезоэлектрическая поляризация пропорциональна приложенному механическому напряжению, пьезоэлектрический эффект является обычным линейным пьезоэффектом, а эффективный пьезомодуль определяется выражением $\overline{d}_{33} = \frac{P_z - P_{0z}}{\sigma_{zz}} = \frac{\gamma_1}{2\beta_1 P_{0z}}$. В этой области давлений $\frac{\gamma_1\sigma_{zz}}{\beta_1 P_{0z}^2} \ll 1$; экспериментальные данные [3], полученные при значениях σ_{zz} до 100 кГ см$^{-2}$, показывают, что величины пьезоэлектрического эффекта и диэлектрической проницаемости в температурном интервале от 5 до 90° практически не зависят от давления. Если положить $\frac{\gamma_1\sigma_{zz}}{\beta_1 P_{0z}^2} \approx 1$, т. е. $\sigma_{zz} = \frac{\beta_1 P_{0z}^2}{\gamma_1}$, то в указанном температурном интервале (вдали от точки Кюри) механические напряжения должны оказывать заметное влияние на поляризацию P_z, а следовательно, и на пьезоэлектрический эффект, так как $\overline{d}_{33} = \frac{P_z - P_{0z}}{\sigma_{zz}}$. Чтобы оценить величину σ_{zz}, воспользуемся известными значениями β_1, γ_1 и P_{0z}. В электростатических единицах ниже точки Кюри для монокристаллов $P_{0z} = 4{,}5\cdot 10^4$, $\beta_1 = 1{,}7\cdot 10^{-12}$, $\gamma_1 = 2{,}7\cdot 10^{-12}$. Подставляя эти значения в вышеприведенную формулу, получим $\sigma_{zz} = 1{,}3\cdot 10^9$ дин см$^{-2}$ = 1300 кГ см$^{-2}$. При температурах, более близких к точке Кюри, изменение поляризации должно обнаружиться при меньших механических напряжениях. Для проверки этой зависимости были поставлены специальные опыты по изучению пьезоэффекта в области высоких давлений.

Имеющийся в нашем распоряжении гидростатический пресс позволял создавать однородные деформирующие напряжения от 100 до 7000 кГ см$^{-2}$. Так как в исследуемых образцах временно̀е сопротивление сжатию лежит в пределах от 4000 до 5000 кГ см$^{-2}$, то в большинстве опытов нагрузки ограничивались напряжениями 3000 ÷ 3500 кГ см$^{-2}$. Пьезоэлектрические заряды измерялись баллистическим гальванометром как при приложении давления, так и при его сбросе.

Если значения эффективного пьезомодуля $\overline{d}_{33}$ при напряжениях меньше 100 кГ см$^{-2}$ были при нагружении и разгружении одинаковы по величине, но противоположны по знаку, то в области напряжений от

100 до 1100 кГ см$^{-2}$ значения были различны не только по знаку, но и по величине. При напряжениях выше 1000 кГ см$^{-2}$ нагружение и разгружение снова дают одинаковые по величине и противоположные по знаку значения $\bar{d}_{33}$. Это наглядно показано на рис. 1, где кривая *1* показывает зависимость $\bar{d}_{33}$ от σ для одного из образцов при сжимающих усилиях, а кривая *2* — при растягивающих. Максимальное значение

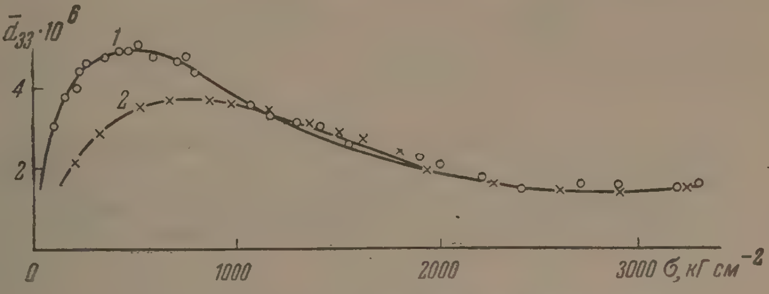


Рис. 1. Зависимость пьезомодуля d_{33} от нагрузки

эффективный пьезомодуль $\bar{d}_{33}$ имеет при нагрузках около 500 кГ см$^{-2}$. От 3000 кГ см$^{-2}$ и вплоть до разрушающих нагрузок $\bar{d}_{33}$ сохраняет некоторое постоянное значение, которое не зависит от механических напряжений ни при сжатии, ни при сбросе давления. Если измерять эффективное значение пьезомодуля $\bar{d}_{33}$, постепенно уменьшая величину деформирующей силы, то полученные величины в пределах ошибок измерения (не свыше 10%) совпадают с прямым ходом как для нагружения, так и для разгружения.

Полученные результаты дают основание предполагать, что внешнее механическое напряжение, изменяя деформацию ячейки, изменяет величину поляризации. Это изменение P_z можно представить как изменение направления поляризованных областей (доменов). Происходящая разориентация доменов уменьшает эффективные значения пьезомодулей. При низких механических давлениях количество доменов, у которых вектор поляризации изменил свое направление, очевидно, невелико; поэтому экспериментально получаем линейное увеличение зарядов на обкладках образца с увеличением давления. При давлениях порядка 300 кГ см$^{-2}$ этот рост замедляется, что можно объяснить увеличением количества доменов, изменивших направление вектора поляризации. В области высоких давлений (от 1000 кГ см$^{-2}$) с ростом давления величина пьезозарядов уменьшается, происходит массовая разориентация доменов, которая прекращается только при высоких давлениях, близких к разрушающим.

Направление спонтанной поляризации в поляризованном поликристаллическом образце титаната бария соответствует направлению поляризующего поля, принимаемому за ось Z. Если однородные сжимающие напряжения направить по оси X или по оси Y, то эти деформации вызовут растяжения по оси Z и тем самым увеличат спонтанную поляризацию. Если же при сжатии по оси Y спонтанная поляризация уменьшалась и на электродах образца освобождалась часть связанных зарядов, одноименных с зарядами поляризующего поля, то при растяжении с увеличением поляризации связанные поверхностные заряды будут недостаточными для компенсации и на электродах выступят заряды противоположного знака. Это подтверждается результатами измерения зависимости пьезомодулей $\bar{d}_{31}$ и $\bar{d}_{32}$ от давления, приведенными на рис. 2. Эти модули достигают максимума при нагрузках 150÷200 кГ см$^{-2}$; при нагрузках 400÷450 кГ см$^{-2}$ $\bar{d}_{31}$, а при 475÷525 кГ см$^{-2}$ $\bar{d}_{32}$ изменяют знак на противоположный. При этих давлениях деформация, вызванная внешней приложенной силой, заметно изменяет величину P_z и на электродах пьезоэлемента наводятся заряды противоположного знака. С увеличением давления величина этих зарядов увеличивается

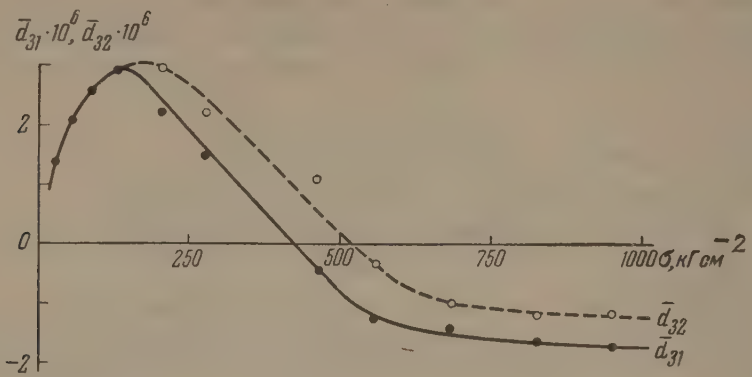


Рис. 2. Зависимость пьезомодуля $\bar{d}_{31}$ и d_{32} от нагрузки

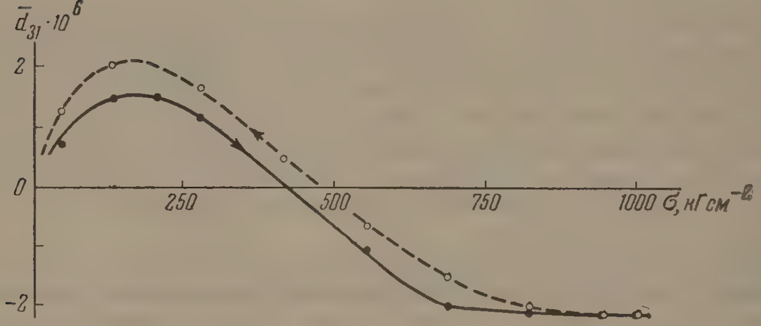


Рис. 3. Зависимость пьезомодуля $\bar{d}_{31}$ от нагрузки при ее приложении и сбросе

(увеличивается P_z); только при давлениях около 1000 кГ см$^{-2}$ они принимают некоторое постоянное значение. Можно предполагать, что при давлениях порядка 10^9 дин см$^{-2}$ внешние деформирующие силы уравновешиваются внутренними упругими напряжениями и величина P_z принимает некоторое постоянное значение. Если уменьшать величину деформирующей силы, то обратный ход не совпадает с прямым. Для модуля $\bar{d}_{31}$ одного из образцов прямой и обратный ходы зависимости от нагрузки показаны на рис. 3. Легко видеть, что наблюдается явление, аналогичное гистерезису. При обратном ходе изменение знака происходит при большей деформирующей силе, чем при прямом.

Аналогичное явление наблюдалось для диэлектрической проницаемости [4]. При повторном цикле измерений ширина петли уменьшается, а при третьем цикле прямой ход в пределах ошибок измерения совпадает с обратным. Если повторный цикл измерений на том же образце проводить через 25 ÷ 30 мин, то получаются кривые, аналогичные кривым на рис. 3. Такой же гистерезис наблюдается и для пьезомодуля $\bar{d}_{32}$.

Воронежский гос. университет

Литература

1. Гинзбург В. Л., Усп. физ. наук, **38**, 490 (1949).
2. Широбоков М. Я., Холоденко Л. П., Ж. эксперим. и теор. физ., **21**, 1239 (1951).
3. Козлобаев И. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 195 (1956).
4. Козлобаев И. П., Докл. АН СССР, **104**, 387 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Б. А. СТРУКОВ и Н. Д. ГАВРИЛОВА

К ВОПРОСУ О ПЬЕЗОЭФФЕКТЕ В ВАРИКОНДАХ

Свойство нелинейных диэлектрических элементов — варикондов — менять свою емкость в зависимости от приложенного постоянного поля используется в ряде радиотехнических устройств. Значительная крутизна реверсивных характеристик варикондов позволяет осуществлять в широких пределах перестройку собственной частоты контуров с варикондами в качестве емкостных элементов.

Наложение на вариконд постоянного электрического поля индуцирует значительный электрический момент, абсолютную величину которого можно оценить по петлям гистерезиса. При этом нелинейный конденсатор, очевидно, становится более или менее активным пьезоэлектрическим преобразователем. Частотная характеристика импеданса такого «вынужденного» пьезопреобразователя должна содержать максимумы, соответствующие различным типам собственных колебаний образца и их гармоникам.

При совпадении собственной частоты контура, имеющего вариконд в качестве емкостного элемента, с одной из собственных частот вариконда должен, очевидно, наблюдаться резкий провал добротности контура, так как в этом случае сопротивление вариконда равняется активному сопротивлению его внутренних потерь и потерь на излучение. Это явление крайне нежелательно при работе вариконда в широком диапазоне частот.

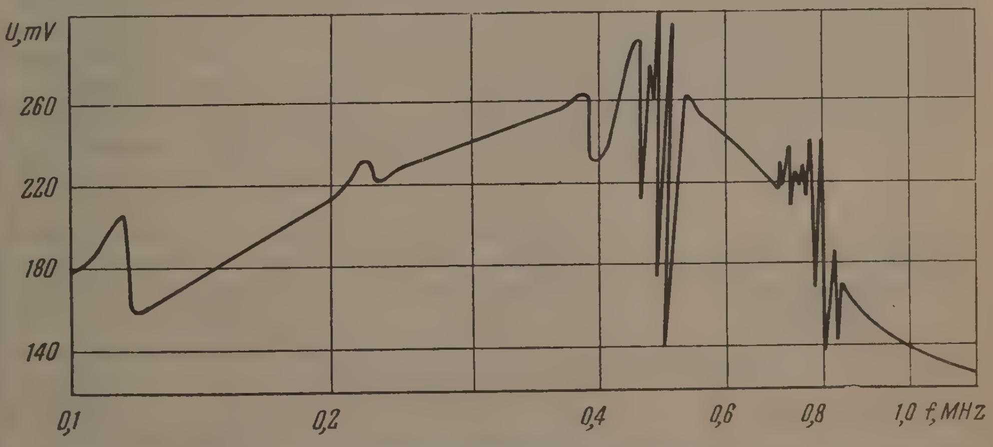


Рис. 1. Частотная характеристика комплексной проводимости образца из ВК-2 размерами 18,4 × 4,2 × 3,0 мм

На рис. 1 представлена частотная характеристика комплексной проводимости образца из ВК-2, имеющего вид прямоугольного бруска размерами 18,4 × 4,2 × 3,0 мм.

Четко различаются три группы резонансов: 100 kHz, 500 kHz и 800 kHz. Исходя из геометрических размеров образца, можно однозначно сопоставить резонансы в районе 100 kHz колебаниям по длине, резонанс в работе 500 kHz — колебаниям по ширине, резонанс на 800 kHz — колебаниям по толщине.

Результаты количественного исследования пьезоактивности бруска для колебаний по длине представлены на рис. 2, по оси абсцисс которого отложена величина электрического напряжения, подаваемого на образец, а по оси ординат — значение коэффициента электромеханической связи

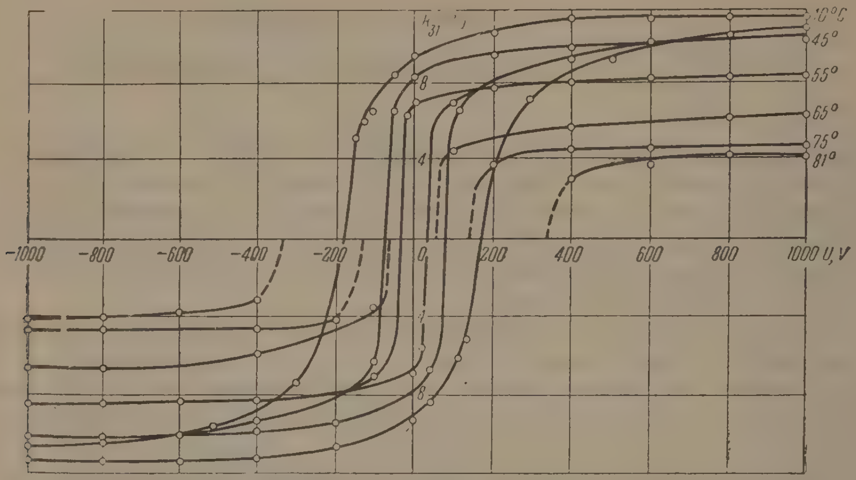


Рис. 2. Зависимость коэффициента электромеханической связи k_{31} от величины смещающего поля и температуры

k_{31}, рассчитанного через значение резонансной и антирезонансной частот. Кривая $k_{31}(U)$ описывает симметричную петлю при изменении напряжения от + 1000 V до —1000 V и обратно («отрицательные» значения k_{31} соответствуют отрицательным напряженностям поля), достигая при насыщении значения 11,5% при 10°. Электрическое поле, при котором пьезоактивность исчезает, соответствует по величине коэрцитивному полю, измеренному по петлям гистерезиса. При наложении достаточно сильного поля пьезоактивность появляется и значительно выше точки Кюри.

При снятии частотных зависимостей tg δ с помощью Q-метра при частотах, соответствующих частотам пьезорезонансов, обнаруживаются огромные скачки tg δ; причины этого изложены выше.

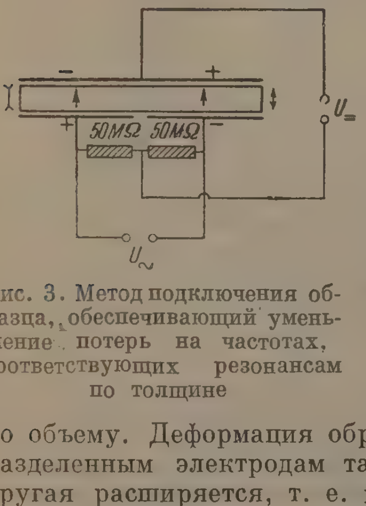


Рис. 3. Метод подключения образца, обеспечивающий уменьшение потерь на частотах, соответствующих резонансам по толщине

Очевидно, наибольшую проблему представляют колебания по толщине, так как колебания по длине и ширине могут быть вынесены за пределы рабочего диапазона изменением геометрических размеров образца, определяющих эти частоты. Толщину же образцов изменять нельзя, так как при этом меняются их рабочие характеристики.

Для подавления толщинных пьезорезонансов мы применили метод подключения образца, показанный на рис. 3. При таком подключении поляризующее поле подается ко всему образцу и поляризация однородна по объему. Деформация образца при подаче переменного напряжения к разделенным электродам такова, что одна половина его сжимается, а другая расширяется, т. е. колебания отдельных секций будут происходить в противофазе. В принципе, если собственные частоты обеих половин совпадают, возможно полное подавление колебаний, т. е. их амплитуда будет мало отличаться от статической. Потери при этом уменьшаются почти в 10 раз и tg δ в области толщинных резонансов не превышает 10%.

Очевидно, что нелинейность при таком подключении не изменяется. Действительно, если принять за коэффициент, характеризующий нелинейность, величину

$$N = \frac{C_0}{C_U},$$

где C_0 — емкость в отсутствие смещающего поля, а C_U — емкость при наложении смещающего поля, то после разбиения емкость пластинки уменьшится в четыре раза, т. е.

$$C_0' = \frac{C_0}{4}.$$

При наложении смещающего поля

$$C_U' = \frac{C_U}{4},$$

$$\frac{C_0'}{C_U'} = \frac{C_0}{C_U} = N.$$

Таким образом, паразитные пьезоэлектрические толщинные резонансы можно удалить из рабочей полосы частот при условии тщательной подгонки геометрических размеров образца.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

В. М. ПЕТРОВ

О НЕЛИНЕЙНЫХ СВОЙСТВАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ НА СВЧ

Для понимания природы сегнетоэлектричества представляет интерес исследование частотных пределов существования нелинейных свойств сегнетоэлектриков. Это важно и с точки зрения практического использования сегнетоэлектриков на высоких и сверхвысоких частотах.

Ввиду трудности устранения нагревания образцов сегнетоэлектрики, насколько нам известно, изучались только в слабых полях СВЧ. В ряде работ исследовались зависимости ε титаната бария и некоторых твердых растворов на его основе от постоянного смещающего электрического поля $E_=$. Нами были измерены зависимости ε и $\operatorname{tg}\delta$ от $E_=$ на длине волны 10 см для монокристаллического и керамического $BaTiO_3$ [1], а также для различных варикондов [2]. Было показано, что влияние смещающего поля на частоте 3000 MHz качественно аналогично влиянию на низких частотах, т. е. что как ε, так и $\operatorname{tg}\delta$ уменьшаются с наложением $E_=$. Разница заключается лишь в том, что на длине волны 10 см значение ε примерно вдвое ниже, а $\operatorname{tg}\delta$ в $10 \div 20$ раз выше, чем на радиочастотах.

Существование зависимости ε, измеренной на СВЧ, от постоянного смещающего поля еще не говорит о существовании нелинейности у сегнетоэлектриков на сверхвысоких частотах. В работе Фоусека [3] зависимости ε на частоте 1000 MHz от $E_=$ неправильно называются нелинейными свойствами $BaTiO_3$ на частоте 1000 MHz. Эти два различных вопроса ошибочно смешаны и в работе Касседи [4], где автор дает расчет параметрического усилителя СВЧ на сегнетоэлектриках, исходя, по аналогии с полупроводниковыми диодами, из кривых зависимости ε от $E_=$. Диэлектрик является нелинейным на данной частоте лишь в том случае, если существует зависимость его проницаемости от мгновенного значения поля данной частоты. Это условие эквивалентно условию существования зависимости ε от амплитуды поля данной частоты $E_\sim$, так как функция $\varepsilon(E)$ четная.

В настоящей работе изучалась зависимость ε титаната бария и варикондов от $E_\sim$ на частоте 3000 Мгц. Применялся метод коаксиальной измерительной линии [5]. Использовались образцы малых размеров: $d < \lambda / 2\sqrt{\varepsilon}$, $r_1 < \lambda / 14\sqrt{\varepsilon}$. В этом случае, как показывает расчет [6], СВЧ-поле однородно по объему образца с точностью до 5%. Расчет ε по измеренной емкости производился по формулам неквазистатического плоского конденсатора [6].

Значительного нагревания образцов удалось избежать применением импульсного поля с высокой скважностью (12500), а также образцов малых размеров ($d \approx 0{,}5$ мм, $r_1 \approx 0{,}2$ мм). Максимальный перепад температуры в центре образца относительно его торцовых поверхностей, имеющих тепловой контакт с массивными металлическими электродами, составляет

$$\Delta T = \frac{\varepsilon \operatorname{tg}\delta \cdot f E_\sim^2 \tau}{3{,}6 \cdot 10^{12} c\rho \left(1 - e^{-1/F\tau_0}\right)}, \qquad (1)$$

где τ и F — длительность и частота повторения импульсов, f — частота СВЧ-поля; c и ρ — удельная теплоемкость и плотность сегнетоэлектрического материала, $\tau_0 = c\rho d^2/8\lambda_0$ — время установления температуры в центре образца, λ_0 — коэффициент теплопроводности диэлектрика. В нашем случае, при $\varepsilon = 1000$, $\operatorname{tg}\delta = 0{,}25$ и $E_{\sim} = 5$ kV см$^{-1}$, максимальный перепад температуры в образце составлял, согласно (1), около 7°, а температура обкладок была комнатной (20°).

Блок-схема примененной установки приведена на рис. 1. Генератор *1* имел импульсную мощность 80 kW, длительность импульса 1 мксек и частоту повторения 80 Hz. Для развязки генератора и регулировки мощности применены два мощных диссипативных волноводных аттенюатора с графитоцементными ножами. Третий, коаксиальный, аттенюатор необходим для развязки измерителя мощности *3* типа ИММ-10 и измерительной линии. В качестве индикатора стоячих волн в линии взят импульсный усилитель *2* типа 103И и осциллограф ИО-3 со ждущей разверткой.

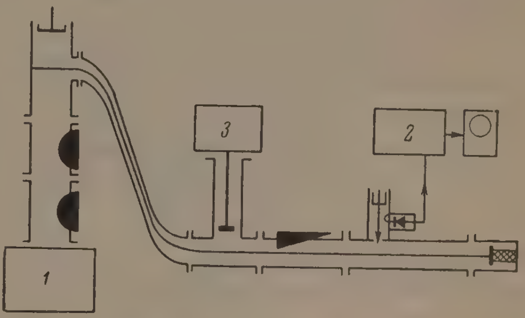


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения зависимости ε от $E_{\sim}$ на частоте 3000 MHz

Измерение амплитуды СВЧ-электрического поля на образце производилось путем фиксации импульсной мощности P, проходящей в измерительной линии при согласованной нагрузке на месте конденсатора. Падающая на конденсатор и отраженная от него мощность будет также равна P, так как генератор развязан от нагрузки поглощающими аттенюаторами. Измеритель мощности *3* подключался к линии через тройник-ответвитель, фиксируя при этом $\frac{1}{160}P$. Амплитуда напряженности электрического поля на образце определялась по формуле

$$E_{\sim} = \frac{2}{md}\sqrt{2Z_0P}\sin 2\pi l/\lambda = \frac{2}{md}\sqrt{2Z_0P/(1+\omega^2Z_0^2C^2)};$$

здесь коэффициент m, равный $(1-\alpha C_1)J_0(x_1\sqrt{\varepsilon})\,J_0(x_2)/J_0(x_1)$ (в обозначениях [6]), учитывает распределение поля по радиусу конденсатора (в квазистатическом случае $m = 1$); $Z_0 = 50\ \Omega$ — волновое сопротивление линии; l — расстояние минимума стоячих волн от нагрузки; C — емкость конденсатора.

Измерения зависимости ε от $E_{\sim}$ для керамики BaTiO$_3$ показали, что до $E_{\sim} = 10$ kV см$^{-1}$ диэлектрическая проницаемость постоянна и не зависит от амплитуды поля. Поэтому были взяты наиболее нелинейные сегнетоэлектрики на основе BaTiO$_3$ — вариконды типа ВК-2, диэлектрическая проницаемость которых на частоте 50 Hz увеличивается в 20 ÷ 30 раз при изменении $E_{\sim}$ от 0 до 0,8 kV см$^{-1}$. Кривая *1* на рис. 2 показывает полученную зависимость. При изменении амплитуды СВЧ-поля от 0 до 3 kV см$^{-1}$ ε слабо возрастает. Дальнейшее увеличение $E_{\sim}$ вызывает очень быстрый рост ε. При этом наблюдался значительный разброс результатов от образца к образцу (заштрихованная область). Чем больших размеров брался образец, тем более резко возрастала его диэлектрическая проницаемость. Уже это наталкивало на мысль о том, что полученные зависимости обусловлены не нелинейностью материала, а температурным эффектом. Вариконды ВК-2 очень нестабильны при изменении температуры вблизи 20° (рис. 2). Рост $E_{\sim}$ вызывает нагревание внутренних слоев образца, поэтому и увеличивается ε. Увеличение ε вызывает в свою очередь повышение ΔT (см. (1)) и т. д. Поэтому кривые зависимости ε от $E_{\sim}$ очень круты в области $E_{\sim} \approx 5$ kV см$^{-1}$.

Кривая *2* на рис. 2 снята на тех же образцах, что и кривая *1*, но при увеличенной втрое частоте повторения импульсов. Средняя мощность поглощаемая образцом, увеличилась в данном случае в 3 раза, поэтому резкий рост ε с увеличением $E_\sim$ начинается при полях, примерно в 1,5 раза меньших, чем в первом случае.

На рис. 3 представлены зависимости ε от $E_\sim$ для более стабильных с температурой материалов ВК-4. Там же приведены температурные зависимости их в интервале 20 ÷ 30°, снятые на радиочастоте. Диэлектрическая проницаемость образцов из материала 2*SZ* (кривые *1*) растет с нагреванием; с увеличением $E_\sim$ ε также возрастает. Хотя нелинейные свойства этого материала на низких частотах примерно такие же, как у материалов ВК-2 (ε при $E_\sim = 1$ kV cm^{-1} в 30 раз выше начальной проницаемости), зависимость ε($E_\sim$) на длине волны 10 см слабее, чем у ВК-2. Это обусловлено более слабой зависимостью ε(*T*) материала 2*SZ*.

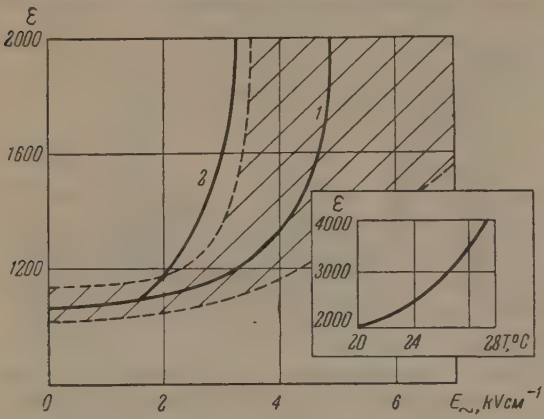


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости материала ВК-2 от амплитуды поля на частоте 3000 MHz и от температуры на частоте 0,5 MHz: *1* — частота повторения импульсов 80 Hz, *2* — 240 Hz

Диэлектрическая проницаемость материалов 0,5 *SZ* и 0,5 *SH* слегка падает с нагреванием (кривые *2*). В соответствии с этим ни у одного из данных образцов не наблюдалось роста ε при увеличении поля до $E_\sim = 7$ kV cm^{-1}. Нелинейные свойства этих варикондов на частоте 50 Hz характеризуются следующими данными: отношение максимальной диэлектрической проницаемости (при $E_\sim = 1$ kV cm^{-1}) к начальной составляет для материала 0,5*SZ* 16 и для 0,5*SH* — 20.

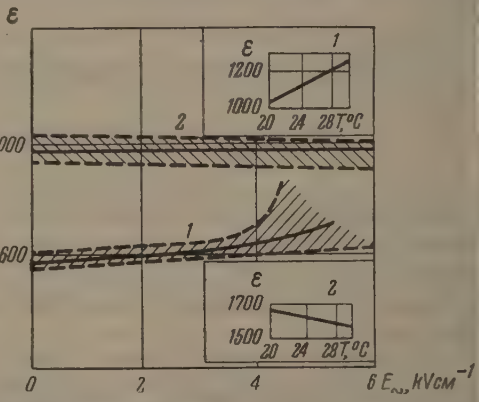


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости варикондов ВК-4 от амплитуды поля на частоте 3000 MHz и от температуры на частоте 0,5 MHz: *1*—материал 2*SZ*, *2* — материалы 0,5 *SZ* и 0,5 *SH*. Заштрихована область разброса результатов от образца к образцу

Таким образом, титанат бария и наиболее нелинейные твердые растворы на его основе — вариконды — не обладают заметной нелинейностью на частоте 3000 MHz до напряженности поля порядка 7 kV cm^{-1}. Этот вывод согласуется с результатами ряда радиочастотных измерений. Так, Обуховым [7] показано, что нелинейность твердых растворов $Ba(Ti,Sn)O_3$, близких по составу к изученным нами варикондам, исчезает на частотах вблизи 1 MHz. Высокая нелинейность варикондов в относительно слабых полях низкой частоты (~ 1 kV cm^{-1}) обусловлена, очевидно, чисто доменной поляризацией. Время переполяризации доменов составляет, как известно, около 10^{-6} сек, так что на СВЧ доменные стенки не успевают следовать за изменением поля даже большой напряженности. Высокое же значение начальной диэлектрической проницаемости обусловлено высокой поляризуемостью внутри отдельных доменов, т. е. индуцированной поляризацией. Зависимость ε от $E_{=}$ в слабом поле $E_{\sim}$, вызванная ориентацией доменов смещающим полем, сохраняется на СВЧ, так как анизотропия ε по направлению поляризации и в перпендикулярном направлении существует вплоть до оптических частот.

Следовательно, на титанате бария и варикондах с использованием полей до 7 kV см^{-1} нельзя построить СВЧ-параметрических усилителей, умножителей частоты и других устройств, использующих зависимость ε от мгновенного значения сверхвысокочастотного поля. Однако возможно осуществление частотной и амплитудной модуляции СВЧ-сигналов, построение фазовращателей и других электрически регулируемых цепей СВЧ, в которых частота управляющего напряжения не превышает нескольких мегагерц. Не исключено, конечно, существование в реальных полях нелинейности индуцированной поляризации вблизи температуры Кюри; в этом случае принципиально возможно применение сегнетоэлектриков как нелинейных элементов СВЧ.

В заключение выражаю глубокую благодарность И. В. Иванову за ценные советы по эксперименту и Т. Н. Вербицкой за предоставленные образцы варикондов и данные по их нелинейным свойствам на низкой частоте.

Кафедра теории колебаний
Физического факультета
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Литература

1. Петров В. М., Физ. тв. тела, **2**, 997 (1960).
2. Александрова Л. М., Вербицкая Т. Н., Иванов И. В., Петров В. М., Вопр. радиоэлектроники, сер. III, вып. 3 (1960).
3. Fousek J., Чехосл. физ. ж., **8**, 254 (1958).
4. Cassedy E. S., Proc. IRE, **47**, 1374 (1959).
5. Иванов И. В. и Петров В. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1524 (1958).
6. Петров В. М., Приборы и техн. эксперим., № 4, 118 (1960).
7. Обухов А. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1531 (1958); Физ. тв. тела, **1**, 1730 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 196

М. С. ЛУРЬЕ, Е. И. ВАСИЛЬЕВА и И. В. ИГНАТЬЕВА

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ С ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПЕТЛЕЙ ГИСТЕРЕЗИСА

В течение последних лет многих исследователей привлекает задача создания поликристаллических сегнетоэлектриков, обладающих прямоугольной петлей гистерезиса [1, 2]. Г. А. Смоленским было высказано предположение о том, что увеличение коэффициента прямоугольности петли гистерезиса поликристаллических сегнетоэлектриков возможно за счет уменьшения анизотропии элементарной ячейки. Я. М. Ксендзов, исходя из общих геометрических соображений, показал, что при одинаковых или близких значениях диэлектрической проницаемости по различным кристаллографическим осям суммарная динамическая зависимость поляризации для хаотически распределенных доменов приобретает более прямоугольный характер. С этой точки зрения представляют интерес сегнетоэлектрические материалы со структурой, близкой к кубической, например ромбоэдрической, с углами, близкими к 90°.

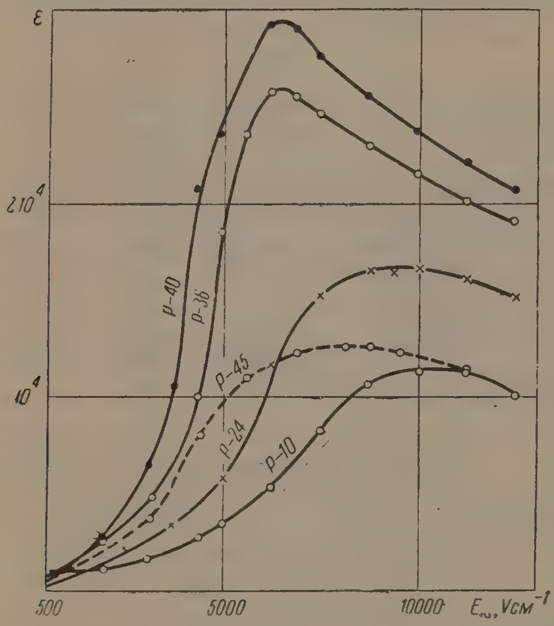


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности переменного электрического поля для образцов твердых растворов $Pb(Ti, Zr)O_3$ различного состава

Исходя из многочисленных известных экспериментальных данных, мы полагаем, что существенную роль в этом вопросе играет также характер химических связей в кристаллической решетке. Известно, например, что увеличение гомеополярности при замене иона Ba^{2+} на ион Pb^{2+} в системе твердых растворов $(Ba,Pb)TiO_3$ увеличивает прямоугольность петли диэлектрического гистерезиса, несмотря на увеличение анизотропии элементарной ячейки.

В соответствии с этими предположениями представлялось целесообразным исследовать свойства некоторых составов в системе твердых растворов $Pb(Ti, Zr, Sn)O_3$. Образцы в виде плоских дисков приготовлялись по обычной технологии из смеси окислов, путем обжига в атмосфере, содержащей пары окиси свинца. Путем тщательной отработки технологических режимов изменение веса образцов в процессе обжига, обусловленное испарением свинца, было уменьшено до $0{,}1 \div 0{,}5\%$. Серебряные электроды наносились на образцы путем вжигания. На рис. 1 приведены зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности переменного поля для некоторых составов системы Pb(Ti, Zr)O$_3$. Как видно из графиков, нелинейность образцов возрастает при увеличении концентрации PbTiO$_3$, проходя через максимум вблизи морфотропного перехода из ромбоэдрической фазы в тетрагональную (по данным работы [3], переход имеет место при 45% PbTiO$_3$).

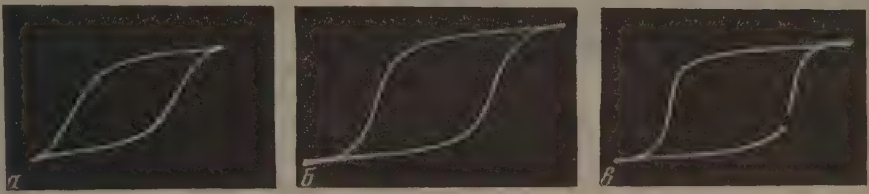


Рис. 2. Петли гистерезиса для образцов системы Pb(Ti, Zr)O$_3$: *а* — 24% PbTiO$_3$—76% PbZrO$_3$; *б* — 30% PbTiO$_3$— 70% PbZrO$_3$; *в* —40% PbTiO$_3$—60% PbZrO$_3$

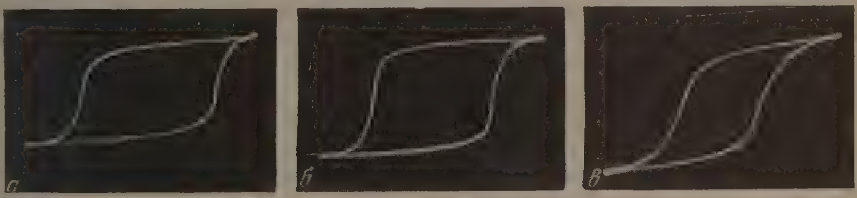


Рис. 3. Температурная зависимость петель гистерезиса для образцов состава 40% PbTiO$_3$ — 60% PbZrO$_3$; *а* — 20°; *б* — 150°; *в* — 200° С

Осциллограммы, приведенные на рис. 2, показывают значительное увеличение прямоугольности петли гистерезиса при увеличении концентрации PbTiO$_3$. Параметры образцов остаются стабильными в широком интервале температур (рис. 3). Замена PbZrO$_3$ на «PbSnO$_3$» приводит к некоторому увеличению поляризации и незначительному уменьшению коэрцитивного поля. Коэффициент прямоугольности существенно не изменяется.

Таким образом, в системе твердых растворов Pb(Ti,Zr,Sn)O$_3$ имеет место весьма широкая область концентраций, характеризующаяся наличием петли гистерезиса, близкой к прямоугольной. Основные характеристики некоторых исследованных составов приведены в таблице.

Образец	Состав, мол. %			$P_0 \cdot 10^6$, к см$^{-2}$	$E_к$, V см$^{-1}$	$k_п$
	PbZrO$_3$	PbTiO$_3$	«PbSnO$_3$»			
Р-10	90	10	—	8,4	8350	0,65
Р-24	76	24	—	10,4	6950	0,78
Р-36	64	36	—	12,2	6350	0,83
Р-36—10	54	36	10	15	5850	0,85
Р-40	60	40	—	13	6650	0,85
Р-45	55	45	—	14	6900	0,83

На основе указанных составов были приготовлены поликристаллические пленки толщиной около 2 μ. Для этого двуокиси титана, циркония и олова, в заданном соотношении, осаждались на платиновую фольгу или платинированную керамическую основу путем гидролиза из раствора соответствующих тетрахлоридов и подвергались обжигу в атмосфере паров окиси свинца. Второй электрод наносился на пленку вакуумным испарением. Режим обжига подбирался путем последовательных приближений, исходя из максимального соответствия основных параметров пленочных и обычных образцов. При этом было достигнуто точное совпадение температуры Кюри для обычных и пленочных образцов одинакового состава. Однако остальные параметры обнаружили более или менее существенное отличие. Этого следовало ожидать, предполагая существование вблизи поверхности сегнетоэлектрика аномального слоя, связанного с присутствием объемного заряда, компенсирующего контактную разность потенциалов на границе двух фаз. На наличие такого слоя указывалось в ряде работ [4—7], причем отмечалось, что из-за больших напряженностей внутреннего поля поверхностный слой, по-видимому, находится в жестко поляризованном состоянии и имеет малое значение ε по сравнению с ε внутреннего объема. При толщине пленки, соизмеримой с толщиной поверхностного слоя, параметры образцов неизбежно будут сильно отличаться от параметров объемного материала.

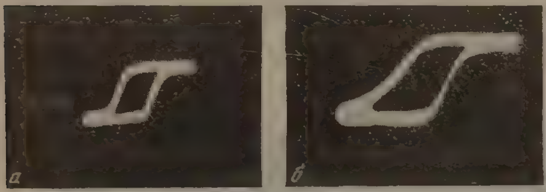


Рис. 4. Петли гистерезиса сегнетоэлектрических пленок: *а* — электроды Pt—Ag; *б* — электроды Pt—In

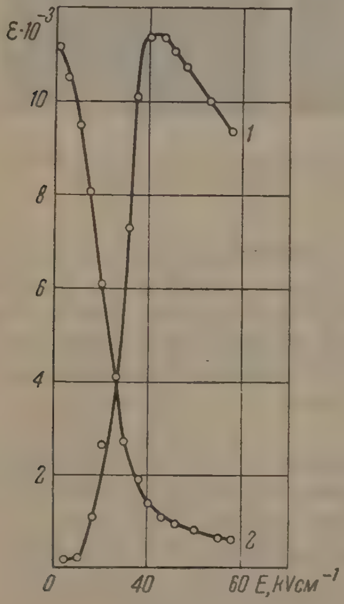


Рис. 5

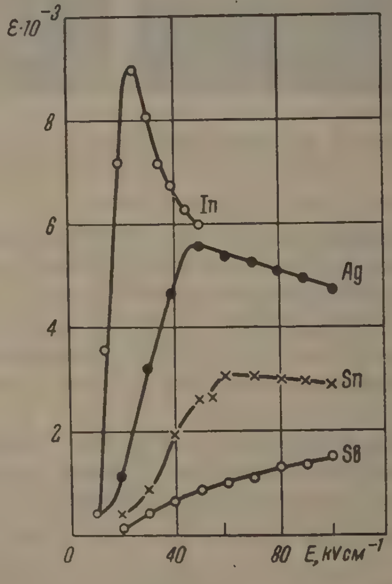


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических пленок от напряженности переменного и постоянного электрического поля: $1 — \varepsilon = f(E_{\sim})$, $E_{=} = 0$; $2 — \varepsilon = f(E_{=})$, $E_{\sim} = 40$ kV см$^{-1}$

Рис. 6. Зависимость нелинейности сегнетоэлектрической пленки от материала электрода

На рис. 4 и 5 приведены осциллограммы петли гистерезиса и нелинейная характеристика пленочного образца, измеренные как и в случае объемных образцов, на частоте 50 Hz. Обращает на себя внимание аномально большое значение поля насыщения. Диэлектрическая проницаемость в максимуме в несколько раз меньше, чем у объемных образцов аналогичного состава.

Для выяснения степени влияния поверхностного слоя на электрические характеристики была проделана серия опытов с различными материалами одного из электродов. Вторым электродом во всех случаях служила платиновая фольга. Для того чтобы устранить ошибку, связанную с возможной неидентичностью образцов, исследуемая группа материалов наносилась на один и тот же образец в виде отдельных точек диаметром 0,6 мм, причем каждый материал наносился в трех точках. Нанесение осуществлялось испарением в вакууме при возможно более низкой температуре образца, чтобы избежать диффузии материала электрода внутрь пленки.

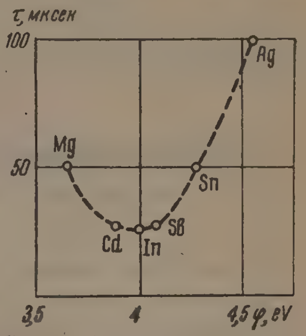


Рис. 7. Зависимость времени переключения сегнетоэлектрической пленки от материала электрода

На рис. 6 приведены зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности переменного поля для одного из образцов с различными электродами, измеренные на частоте 500 Hz. Как видно из графиков, при изменении материала электрода значения диэлектрической проницаемости и поля насыщения отличаются в несколько раз.

Характерной особенностью пленочных образцов с различными электродами является асимметрия петли гистерезиса, особенно заметная в области полей, меньших поля насыщения (рис. 4, *б*). Такие петли были получены для электрода из индия, олова и сурьмы и не наблюдались для золота. Для серебряного электрода слабо выраженная асимметрия наблюдалась на некоторых образцах. Асимметрия петли гистерезиса может быть следствием наличия внутреннего поля в объеме сегнетоэлектрика, вызванного неравенством объемных зарядов у разных электродов, а также униполярностью проводимости на границе сегнетоэлектрик — металл. Эта точка зрения согласуется с данными работ [7, 8], где наблюдались нескомпенсированная поляризация в поликристаллических неполяризованных образцах и наличие выпрямления на границе проводящего титаната бария и серебра. Влияние приконтактного слоя отчетливо заметно также при измерении времени переключения сегнетоэлектрических пленок (рис. 7).

Следует отметить, что приведенные зависимости несколько отличаются для различных образцов и поэтому имеют скорее качественный, чем количественный характер. Это связано с трудностью обеспечения стехиометрического состава и одинаковой концентрации примесей для пленочных образцов. Тем не менее приведенные данные могут, по нашему мнению, представлять определенный интерес как подтверждение возможности управления свойствами сегнетоэлектрических пленок путем воздействия на состояние поверхностного слоя.

Литература

1. Богданов С. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, № 12, 1500 (1958).
2. Лурье М. С., Докл. АН СССР, **128**, № 1, 73 (1959).
3. Jaffe B., Roth R. S., Marzullo S., J. Res. Nat. Bur. Standards, 55, № 5, 239 (1955).
4. Känzig W., Phys. Rev., **98**, 549 (1955).
5. Chynoweth A. G., Phys. Rev., **102**, 705 (1956).
6. Büssem W. R., Subbarao E. C. Naturwissenschaften, **44**, 509 (1957).
7. Лурье М. С., Игнатьева И. В., Физ. тв. тела, сб. статей, I, 190 (1959).
8. Saburi O., J. Phys. Soc. Japan, **14**, 1159 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. А. СТАФИЙЧУК и Е. В. СИНЯКОВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТОВ И ТАНТАЛАТОВ Mn, Co и Ni НА ОСНОВЕ $BaTiO_3$

Нами были исследованы в переменных полях диэлектрические свойства поликристаллических образцов твердых растворов ниобатов и танталатов марганца, кобальта и никеля на основе $BaTiO_3$ и обнаружен ряд интересных свойств этих твердых растворов [1]. В данной работе приводятся результаты исследования температурной и концентрационной зависимостей электропроводности и термо- э. д. с. указанных твердых растворов и проводится сопоставление влияния ионов Mn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} на электропроводность $BaTiO_3$.

Технология изготовления образцов описана в [1]. Образцы для измерений электропроводности имели форму дисков диаметром 15 мм и толщиной 2 ÷ 3 мм. На образцы твердых растворов платиновые электроды с охранными кольцами наносились катодным распылением. Измерения температурной зависимости электропроводности проведены на электрометрической установке со струнным электрометром в интервале температур 50 ÷ 200° при полях порядка 20 V мм$^{-1}$. Измерение термо-э. д. с. выполнено на тех же самых образцах на специальной электрометрической установке. Электроды на образцы наносились методом вжигания серебра.

Результаты измерения $\sigma = f(T)$ составов, которые были использованы как вторые компоненты твердых растворов в $BaTiO_3$, приведены в табл. 1. Как видно из этих данных, составы AB_2O_6 и «$A_2B_2O_7$» (где A — Mn, Co, Ni; B — Nb, Ta) обладают достаточно высоким удельным сопротивлением, причем, как правило, $\rho_{уд}$ выше у составов типа AB_2O_6, чем у «$A_2B_2O_7$». Зависимость $\lg \sigma = f(1/T)$ для составов AB_2O_6 выражается прямыми без изломов.

Для составов типа «$A_2B_2O_7$» обнаружены изломы в ходе зависимостей $\lg \sigma = f(1/T)$. Температура изломов, работа активации (рассчитанная по формуле $\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-u}{2kT}}$) и удельное сопротивление повышаются при переходе от Mn к Ni. Следует отметить, что «$Co_2Nb_2O_7$», «$Co_2Ta_2O_7$» и «$Mn_2Ta_2O_7$» дают изломы такого типа, как V_2O_5 и ZnO, причем у «$Co_2Ta_2O_7$» и «$Mn_2Ta_2O_7$» при переходе через точку излома работа активации изменяется в два раза.

Как показал тщательный рентгенографический анализ, составы AO +

Таблица 1

Соединение	U, eV	$\rho_{уд}$ при 149°. Ω см	Соединение	U_1, eV	U_2, eV	Температура излома, °C	$\rho_{уд}$ при 149°, Ω см
$MnTa_2O_6$	1,84	$1{,}03 \cdot 10^{11}$	«$Mn_2Ta_2O_7$»	0,54	1,02	115	$6 \cdot 10^6$
$CoTa_2O_6$	1,7	$3{,}57 \cdot 10^{11}$	«$Co_2Ta_2O_7$»	0,62	1,16	127	$2 \cdot 10^7$
$NiTa_2O_6$	1,68	$3 \cdot 10^{10}$	«$Ni_2Ta_2O_7$»	1,92	1,56	153	$4 \cdot 10^{10}$
$MnNb_2O_6$	1,08	$2{,}49 \cdot 10^9$	«$Mn_2Nb_2O_7$»	1,38	—	—	$1{,}6 \cdot 10^7$
$CoNb_2O_6$	1,56	$2{,}99 \cdot 10^{10}$	«$Co_2Nb_2O_7$»	1,46	1,76	113	$5{,}2 \cdot 10^7$
$NiNb_2O_6$	1,74	$7{,}7 \cdot 10^{11}$	«$Ni_2Nb_2O_7$»	1,62	1,19	150	$6{,}2 \cdot 10^{11}$

$+ B_2O_5$ образуют соединения AB_2O_6 типа колумбита, в то время как составы $2AO + B_2O_5$ не являются химическими соединениями, а представляют собой смесь соединения AB_2O_6 и окисла AO. Этим обстоятельством объясняется различие удельных сопротивлений указанных составов и наличие изломов в зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ для «$A_2B_2O_7$».

Как было показано [1], при введении ниобатов и танталатов Mn, Co и Ni в $BaTiO_3$ образуются твердые растворы. Измерение температурной и концентрационной зависимости электропроводности указанных твердых растворов показало, что удельное сопротивление твердых растворов типа $BaTiO_3$—AB_2O_6 значительно выше, чем у систем $BaTiO_3$ — «$A_2B_2O_7$» (см. табл. 2), что может быть связано с различием типов твердых растворов указанных систем и тем обстоятельством, что в твердых растворах второго типа больше концентрация ионов переходных металлов.

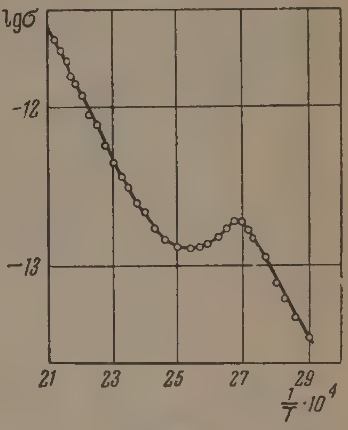


Рис. 1. Зависимость $\lg \sigma = f(1/T)$ твердого раствора 99% $BaTiO_3$ — 1% $MnNb_2O_6$

Как известно, рядом авторов наблюдался скачок электропроводности $BaTiO_3$ в точке Кюри [2—3]. В исследованных нами твердых растворах скачки электропроводности в точке Кюри наблюдались для ряда твердых растворов ниобатов и танталатов марганца $BaTiO_3$ при их концентрации 0,5÷1 мол. % (рис. 1). Для других концентраций добавки точки Кюри твердых растворов $BaTiO_3$ — «$A_2B_2O_7$» лежат вне температурных пределов проведенных измерений, а твердые растворы $BaTiO_3$— «AB_2O_6» при их концентрации > 1 мол. % оказываются несегнетоэлектриками. На твердых растворах соединений Mn и Co, как правило, скачки электропроводности не наблюдались.

Вероятно, значительный рост σ в точке Кюри для твердых растворов, содержащих марганец, обусловлен тем, что ион Mn^{2+} слабее других ионов (Co^{2+} и Ni^{2+}) влияет на сегнетоэлектрические свойства $BaTiO_3$ [1, 4]. В точке Кюри, когда происходит перестройка кристаллической решетки, у твердых растворов, содержащих марганец, получаются наиболее благоприятные условия для возрастания числа носителей тока как за счет «разрыхления» решетки, так и за счет связанных зарядов на границах доменов. С увеличением процентного содержания вторых компонентов, содержащих Mn^{2+}, начиная с 2%, электропроводность твердых растворов возрастает, энергия активации падает, принимая значение порядка 1,0 eV.

Некоторые соединения никеля вызывают, наоборот, увеличение удельного сопротивления твердых растворов. Последнее обстоятельство отмечалось и ранее [3, 4]. Для твердых растворов, содержащих Ni^{2+}, оказываются наибольшими и энергии активации (см. табл. 2).

Сопоставление свойств твердых растворов ниобатов и танталатов соответствующих металлов показывает, что твердые растворы, содержащие ниобий, как правило, имеют бо́льшие удельные сопротивления, чем растворы, содержащие тантал.

Отмеченные закономерности изменения удельных сопротивлений и энергий активации твердых растворов в зависимости от вводимых ионов А и В хорошо согласуются с потенциалами ионизации этих катионов.

Для выяснения причин, вызывающих появление изломов в прямых $\lg \sigma = f(1/T)$, было проведено исследование температурной зависимости термо-э. д. с. Результаты опытов для некоторых систем приведены на рис. 2.

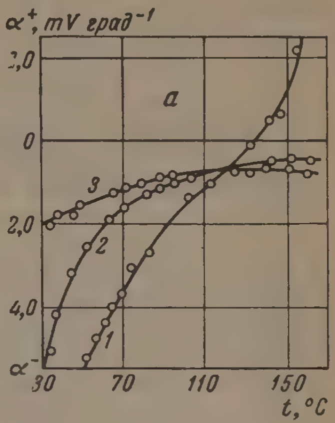
Сопоставление графиков $\sigma = f(T)$ и $\alpha = f(T)$ показало, что наблюдаемым изломам прямых $\lg \sigma = f(1/T)$, как правило, соответствует либо

Таблица 2

Добавка	Мол. %	U_1, eV	U_2, eV	$\rho_{уд}$ при 161°, Ω см	$\rho_{уд}$ при 80°, Ω см	Температура излома	Добавка	Мол. %	U_1, eV	U_2, eV	$\rho_{уд}$ при 150°, Ω см	$\rho_{уд}$ при 70°, Ω см	Температура излома
$NiNb_2O_6$	1	2,6	1,2	$8\cdot10^{11}$	$4{,}3\cdot10^{11}$	138; 78	$NiTa_2O_6$	1	1,78	0,7	$1{,}96\cdot10^{11}$	—	145; 98
	2	1,74	0,84	$4\cdot10^{11}$	$1{,}2\cdot10^{13}$	127		2	1,78	0,84	$2{,}6\cdot10^{13}$	$2{,}8\cdot10^{13}$	145
	3	1,44	0,14	$1{,}5\cdot10^{13}$	$5{,}6\cdot10^{13}$	127		—	—	—	—	—	—
	5	1,6	0,8	$3{,}6\cdot10^{14}$	$1{,}1\cdot10^{15}$	138		—	—	—	—	—	—
$CoNb_2O_6$	1	1,6	0,52	$1{,}6\cdot10^{11}$	$8{,}9\cdot10^{11}$	181	$CoTa_2O_6$	1	0,7	0,54	$5{,}4\cdot10^{10}$	$2{,}5\cdot10^{11}$	132
	2	1,16	0,42	$1{,}3\cdot10^{11}$	$5{,}1\cdot10^{11}$	147		2	0,8	0,64	$1{,}2\cdot10^{11}$	$8{,}9\cdot10^{11}$	150
	3	0,78	—	$2{,}9\cdot10^{10}$	$3{,}3\cdot10^{11}$	—		3	0,88	0,6	$1{,}4\cdot10^{10}$	$1{,}7\cdot10^{11}$	90
	5	0,76	0,54	$1{,}8\cdot10^{10}$	$8{,}5\cdot10^{10}$	144		5	1,0	0,8	$5{,}2\cdot10^{10}$	$7{,}3\cdot10^{11}$	123
$MnNb_2O_6$	0,5	2,0	0,4	$7{,}5\cdot10^{13}$	$2{,}10^{13}$	Ск. 109	$MnTa_2O_6$	—	—	—	—	—	—
	1	1,68	1,2	$2{,}1\cdot10^{12}$	$1{,}6\cdot10^{13}$	Ск. 97		1	1,12	—	$1{,}3\cdot10^{11}$	$6{,}10^{11}$	Ск. 95
	2	1,02	—	$3{,}7\cdot10^{11}$	$8{,}4\cdot10^{12}$	—		2	1,05	0,84	$9{,}5\cdot10^{9}$	$1{,}9\cdot10^{11}$	113
	3	1,04	—	$2{,}9\cdot10^{10}$	$5{,}6\cdot10^{11}$	—		3	1,0	—	$6{,}6\cdot10^{9}$	$1{,}7\cdot10^{11}$	—
	5	1,04	0,96	$2{,}3\cdot10^{10}$	$6{,}1\cdot10^{11}$	145		—	—	—	—	—	—
	7	1,12	1,04	$5{,}1\cdot10^{9}$	$1{,}3\cdot10^{11}$	140		7	1,04	—	$9{,}7\cdot10^{8}$	$2{,}5\cdot10^{10}$	—
«$Ni_2Nb_2O_7$»	1	1,82	0,6	$3{,}1\cdot10^{11}$	$1{,}1\cdot10^{13}$	124	«$Ni_2Ta_2O_7$»	1	2,18	0,88	$3{,}5\cdot10^{10}$	$2{,}7\cdot10^{11}$	147
	2	1,9	0,7	$3\cdot10^{11}$	$5{,}2\cdot10^{12}$	147		2	1,84	1,0	$1{,}2\cdot10^{10}$	$5{,}2\cdot10^{11}$	134
	3	1,52	1,02	$3{,}28\cdot10^{11}$	$3{,}9\cdot10^{13}$	91		3	1,5	1,2	$3{,}6\cdot10^{10}$	$1{,}2\cdot10^{11}$	130
	5	1,4	1,14	$1{,}98\cdot10^{11}$	$1{,}45\cdot10^{13}$	80		5	1,2	—	$2{,}5\cdot10^{10}$	$1{,}5\cdot10^{12}$	—
«$Co_2Nb_2O_7$»	1	1,2	0,86	$8{,}2\cdot10^{9}$	$9{,}4\cdot10^{10}$	185	«$Co_2Ta_2O_7$»	1	0,78	—	$2\cdot10^{10}$	$2\cdot10^{11}$	—
	2	0,78	—	$1{,}9\cdot10^{9}$	$1\cdot10^{10}$	—		2	0,82	—	$2{,}2\cdot10^{8}$	$2{,}8\cdot10^{9}$	—
	3	0,92	—	$2{,}3\cdot10^{8}$	$3{,}6\cdot10^{9}$	—		3	0,96	—	$2{,}2\cdot10^{8}$	$3{,}7\cdot10^{9}$	—
	5	1,28	—	$2\cdot10^{8}$	$1{,}6\cdot10^{9}$	—		5	1,2	—	$1{,}1\cdot10^{9}$	$4{,}3\cdot10^{10}$	—
«$Mn_2Nb_2O_7$»	0,5	1,3	1,2	$3{,}8\cdot10^{10}$	$4{,}1\cdot10^{12}$	Ск. 109	«$Mn_2Ta_2O_7$»	0,5	1,5	—	$1\cdot10^{11}$	$6\cdot10^{11}$	Ск. 104
	1	0,98	0,98	$1\cdot10^{10}$	$1{,}2\cdot10^{11}$	119		1	1,04	0,82	$2{,}9\cdot10^{11}$	$6\cdot10^{10}$	132
	2	1,12	—	$9{,}8\cdot10^{8}$	$1{,}6\cdot10^{10}$	—		2	0,96	—	$2{,}6\cdot10^{8}$	$5{,}8\cdot10^{9}$	—
	3	1,04	0,88	$3{,}8\cdot10^{8}$	$6{,}4\cdot10^{9}$	130		3	0,96	—	$6{,}2\cdot10^{8}$	$1{,}2\cdot10^{9}$	—
	5	0,98	—	$1{,}3\cdot10^{8}$	$2{,}6\cdot10^{9}$	—		5	0,92	—	$1{,}5\cdot10^{7}$	$2{,}6\cdot10^{8}$	—
	7	1,0	—	$6\cdot10^{7}$	$1{,}2\cdot10^{9}$	—		—	—	—	—	—	—

изменение знака, либо максимум (минимум) термо-э. д. с. Так, например, для образца, содержащего 1% $NiTa_2O_6$, изломы наблюдались при 145 и 90°, а термо-э. д. с. дважды меняет знак (при 135 и 75°). В твердых растворах, содержащих «$Co_2Ta_2O_7$», термо-э. д. с. нигде не меняет знака, а прямые $\lg \sigma f(1/T)$ не имеют изломов (рис. 2, *б*). Сравнение величин электропроводности и термо-э. д. с. образцов различных составов показывает, что выполняется соотношение $\alpha = C - B \lg \sigma$, справедливое для полупроводников.

Из анализа графиков $\alpha = f(T)$ следует еще один важный вывод: у твердых растворов, содержащих Ni^{2+}, в исследованном интервале температур знак термо-э. д. с. отрицательный, в то время как для составов с Mn^{2+} и Co^{2+}—положительный. Если учесть, что для $BaTiO_3$ примерно до 180° сохраняется электронная проводимость, то следует сделать вывод, что составы с никелем слабо влияют на характер электропроводности $BaTiO_3$, в то время как составы, содержащие Mn и Co, заметно изменяют его, вызывая переход к дырочной проводимости при более низких температурах.



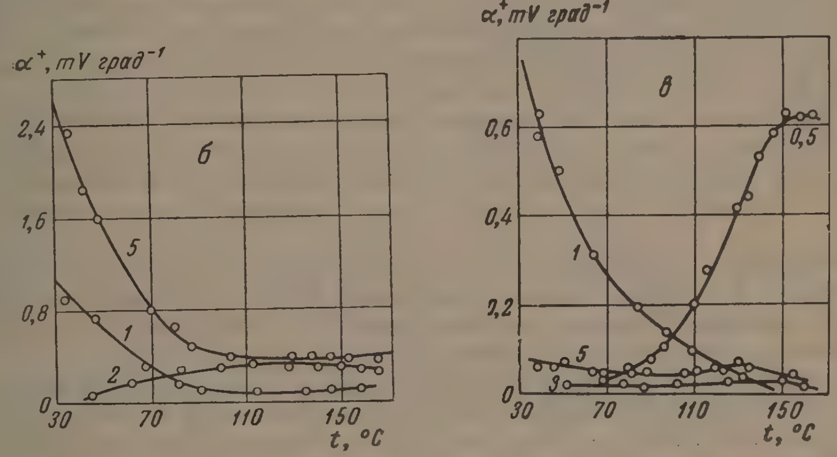


Рис. 2. Температурные зависимости термо-э. д. с. твердых растворов: *а* — $BaTiO_3$ — «$Ni_2Ta_2O_7$»; *б* — $BaTiO_3$ — «$Co_2Ta_2O_7$»; *в* — $BaTiO_3$ — «$Mn_2Ta_2O_7$». Цифрами у кривых обозначено процентное содержание добавки в мол. %

Из всего сказанного видно, что электропроводность исследованных твердых растворов ниобатов и танталатов Mn, Co и Ni в значительной степени определяется свойствами двухвалентного замещающего катиона.

Построение энергетической схемы для исследованных твердых растворов весьма затруднительно как ввиду их сложности, так и вследствие того, что окончательно не выяснен вопрос о виде энергетической схемы чистого $BaTiO_3$.

Литература

1. Синяков Е. В., Стафийчук Е. А., Физ. тв. тела, 2, вып. 1, 73 (1960).
2. Синяков Е. В., Черный Б. К., Физика диэлектриков (Тр. Всесоюзной конференции).— Изд. АН СССР, 1958.
3. Namura S., Sawada S., J. Phys. Soc. Japan, 5, 227 (1952).
4. Sakudo Tunetaro, J. Phys. Soc. Japan, 12, № 7, 1050 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. В. СИНЯКОВ и Е. А. СТАФИЙЧУК

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИПА $BaTiO_3$ — «$A_2B_2O_7$» В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

В последнее время уделяется большое внимание изучению ниобатов и танталатов двухвалентных металлов и их твердых растворов на основе различных сегнетоэлектриков. Представляло интерес изучить электрические свойства твердых растворов ниобатов и танталатов переходных металлов группы железа на основе $BaTiO_3$.

Для подобного изучения, в частности, интересны Mn, Fe, Co и Ni: их ионные радиусы мало отличаются друг от друга, а число электронов на $3d$-подоболочке закономерно возрастает. Поэтому изучение твердых растворов однотипных соединений этих металлов на основе $BaTiO_3$ позволяет проследить влияние заполнения электронных оболочек вводимых ионов на свойства твердых растворов.

С этой целью были синтезированы составы типа AO — B_2O_5, 2AO — — B_2O_5, где A — Mn, Co, Ni; B — Nb, Ta, и их твердые растворы на основе $BaTiO_3$. Технология изготовления и результаты исследования полученных образцов в слабых полях высокой частоты приведены в [1].

Тщательный рентгеновский анализ образцов показал, что составы вида AO — B_2O_5 представляют соединения AB_2O_6, в то время как 2AO — — B_2O_5 являются смесью мета-соединений с окислами двухвалентных металлов и названы нами условно «пиросоставами».

На основании рентгенографических данных и зависимостей температур Кюри от концентрации вторых компонентов сделано предположение о том, что в системах $BaTiO_3$ — «$A_2B_2O_7$» в исследованном интервале концентраций образуются твердые растворы, в которых двухвалентные катионы Mn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} занимают положения ионов Ba^{2+}. Предположение о возможности замены ионов Ba^{2+} в $BaTiO_3$ и ионов Sr^{2+} в $SrTiO_3$ ионами переходных металлов высказано также некоторыми другими авторами [2, 3].

Так как радиусы катионов A и заполнение их электронных оболочек резко отличаются от соответствующих величин для иона Ba^{2+}, присутствие ионов A в бариевой подрешетке должно привести к сильному искажению элементарных ячеек, а также к ослаблению степени ковалентности связи между ионами титана и кислорода [4, 5]. Следствием указанных факторов является изменение тетрагональности ячеек, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Уменьшение тетрагональности ячеек и слияние фазовых переходов при некоторых концентрациях вторых компонентов должны определенным образом сказаться на электрических свойствах твердых растворов в сильных электрических полях.

Нелинейные свойства образцов измерялись на частоте 50 Hz на установке, описанной в работе [6], при температурах, примерно одинаково отстоящих от точек Кюри для разных составов. Отпечатки фотографий петель гистерезиса делались размером 18 × 24 см, что позволяло с удовлетворительной точностью определять их параметры.

Результаты измерений нелинейных свойств различных твердых растворов приведены на рис. 1 и 2 и в таблице, где через E_m обозначено поле, соответствующее максимуму диэлектрической проницаемости, а через ε_m — максимальное значение ε. Как видно из графиков и таблицы, для всех систем с увеличением содержания вторых компонентов до 3 мол. % наблюдается уменьшение поля E_m, а также закономерный рост значений ε_m.

У твердых растворов «пирониобатов» («пиротанталатов») Mn, Co и Ni обнаруживается явная зависимость E_m и ε_m от заполнения $3d$-подоболочки двухвалентного катиона (см. таблицу и рис. 2). Наименьшие значения поля E_m наблюдаются у твердых растворов танталатов (ниобатов) никеля.

Следует отметить, что наиболее сильно нелинейные свойства для всех твердых растворов обнаруживаются при содержании вторых компонентов в 2 мол %. С дальнейшим увеличением концентрации вторых компонентов нелинейные свойства уменьшаются.

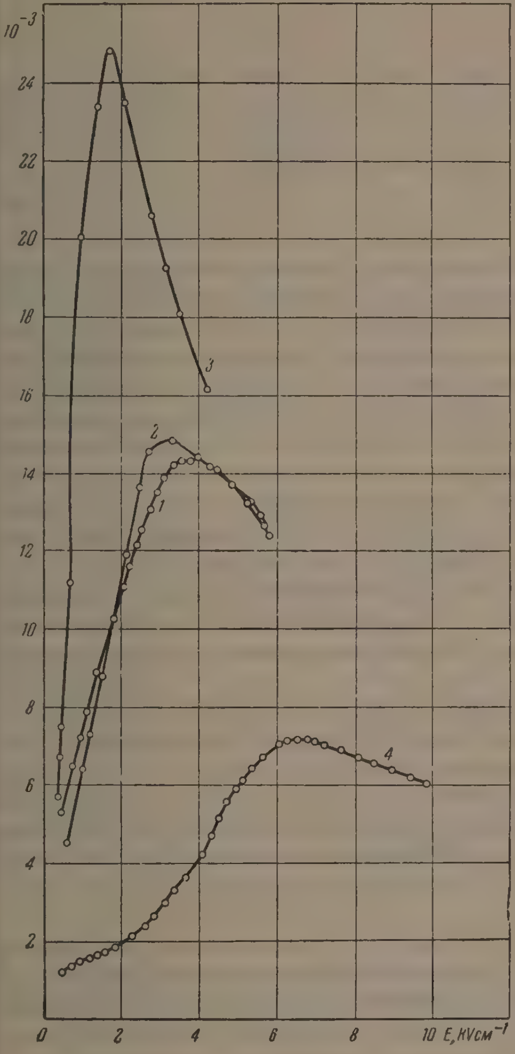


Рис. 1

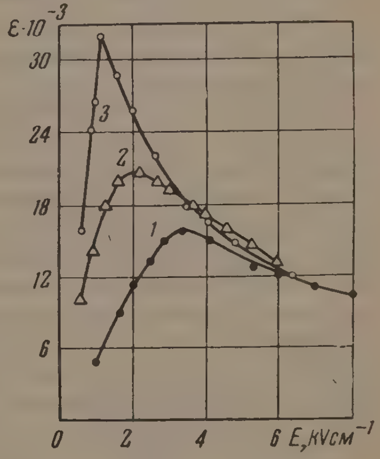


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\varepsilon = f(E)$ для системы BaTiO$_3$—«Ni$_2$Ta$_2$O$_7$» при различных температурах и концентрациях «Ni$_2$Ta$_2$O$_7$»: *1)* 22°, 0 мол. %; *2)* 22°, 1 мол. %; *3)* —40°, 2 мол. %; *4)*—185°, 3 мол. %

Рис. 2. Зависимости $\varepsilon = f\,(E)$ для твердых растворов, содержащих 2 мол. % добавки: *1* —«Mn$_2$Nb$_2$O$_7$»; *2* — «Co$_2$Nb$_2$O»; *3* — «Ni$_2$Nb$_2$O$_7$»

Для исследованных твердых растворов наблюдаются обычные закономерности изменения параметров петли гистерезиса с температурой, которые получены и для других твердых растворов [7]. Для всех твердых растворов пиротанталатов (ниобатов), вплоть до их концентрации 3 мол. % закономерно уменьшается коэрцитивное поле E_c с увеличением числа электронов на $3d$-подоболочке двухвалентного катиона. Минимальное значение величины коэрцитивного поля для всех систем получается при

Нелинейные свойства растворов типа $BaTiO_3 — AOAB_2O_6$

Добавка	1 мол. %				2 мол. %			3 мол. %		
	θ, °C	E_m, kV см$^{-1}$	ε_m	c/a	θ, °C	E_m, kV см$^{-1}$	ε_m	θ, °C	E_m, kV см$^{-1}$	ε_m
«$Mn_2Nb_2O_7$»	90	7	10800	$1{,}007_4$	35	3,3	16000	—25	12	5100
«$Co_2Nb_2O_7$»	82	5	12000	$1{,}005_4$	22	2,2	20800	—70	8,6	7340
«$Ni_2Nb_2O_7$»	73	4,3	9750	$1{,}003_7$	1	1,09	32400	—95	6,86	9500
«$Mn_2Ta_2O_7$»	82	7,6	8100	$1{,}006_4$	44	2,98	11000	8	—	—
«$Co_2Ta_2O_7$»	85	6,18	12800	$1{,}004_9$	7	1,95	16400	—76	9,23	5200
«$Ni_2Ta_2O_7$»	66	3,2	14900	$1{,}004_5$	—7	1,45	28000	—108	4,14	8040

2 мол. % концентрации вторых компонентов; с дальнейшим увеличением концентрации величина E_c резко возрастает. Для всех петель гистерезиса были вычислены коэффициенты прямоугольности, причем оказалось, что наибольшими коэффициентами прямоугольности отличается состав, содержащий 1 мол. % «$Co_2Ta_2O_7$», имеющий при комнатной температуре $K = 93\%$ и $K_2 = 76\%$. Следует также отметить, что, как правило, для составов, содержащих никель, поля насыщения имеют меньшие значения по сравнению с составами, содержащими марганец или кобальт.

Результаты исследований свойств твердых растворов в сильных электрических полях достаточно хорошо согласуются с данными рентгеновского анализа и измерений, проведенных на высокой частоте.

Как уже отмечалось, замещение двухвалентными катионами переходных металлов ионов бария приводит к уменьшению тетрагональности элементарных ячеек и значительным смещениям точки Кюри в сторону низких температур.

Максимальные нелинейные свойства и наименьшие E_m наблюдаются именно у тех составов, для которых тетрагональность, при равных концентрациях добавок, оказывается наименьшей, т. е. для составов, содержащих ионы никеля. Нелинейные свойства растут вместе с уменьшением тетрагональности при увеличении концентрации добавки до 2 мол %. Кроме того, значительное возрастание нелинейности при 2 мол % добавок связано также с увеличением подвижности доменных границ в связи со слиянием двух фазовых переходов [7].

Начиная с 3 мол. % добавки, как правило, у всех составов снижаются значения ε_m на кривой $\varepsilon = f(T)$, ухудшаются нелинейные свойства, а также значительно возрастает коэрцитивное поле. Это связано, вероятно, с тем, что увеличивается количество несегнетоэлектрической фазы, которая в виде прослоек экранирует области спонтанной поляризации, что и приводит к уменьшению нелинейных свойств.

Таким образом, все приведенные данные показывают, что несмотря на малые различия радиусов ионов Mn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+}, их присутствие оказывает существенно различное (по величине) влияние на свойства твердых растворов на основе $BaTiO_3$. Очевидно, это связано с различным заполнением $3d$-подоболочек этих ионов.

Литература

1. Синяков Е. В., Стафийчук Е. А., Физ. тв. тела, **2**, вып. 1, 73 (1960).
2. Lewis B., Proceed. Phys. Soc., **73**, № 1, 17 (1959).
3. Gandy H. W., Phys. Rev., **113**, № 3, 795 (1959).
4. Беляев И. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, № 12, 1436 (1958).
5. Хиппель А., Диэлектрики и их применение, стр. 53.—ГЭИ, М.—Л., 1959.
6. Синяков Е. В., Черный Б. К., Коджеспиров Ф. Ф., Научн. зап. Днепропетровск. гос. ун-та, **45**, вып. 5, 35 (1956).
7. Боков В. А., Ж. техн. физики, **27**, вып. 8, 1784 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. Я. ФРИЦБЕРГ, Э. Ж. ФРЕЙДЕНФЕЛЬД и Я. Я. КРУЧАН

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $PbTiO_3$ — $SrTiO_3$ — «$Bi_{2/3}TiO_3$»

Одна из сторон концентрационного треугольника системы $PbTiO_3$—$SrTiO_3$ — «$Bi_{2/3}TiO_3$» (двойная система титанатов $PbTiO_3$ — $SrTiO_3$) была ранее изучена в работах Смоленского и др. [1—5]. Были получены твердые растворы в широкой области концентрации с типичными сегнетоэлектрическими свойствами и обнаружен закономерный сдвиг точки Кюри в сторону высоких температур по мере возрастания концентрации $PbTiO_3$.

Вторая сторона концентрационного треугольника, представляемая двойной системой $SrTiO_3$ — «$Bi_{2/3}TiO_3$», детально изучалась в работах Сканави и др. [6]. Было установлено существование области твердого раствора с кубической решеткой типа перовскита, ограниченной концентрацией 35 мол.% титаната висмута. Изучение диэлектрических свойств выявило релаксационный характер поляризации (сдвиг температурных максимумов ε и $\operatorname{tg}\delta$ при изменении частоты). Далее было показано, что если температура обжига не слишком высока и не происходит диссоциации окислов, то, в соответствии с рентгеноструктурными данными, происходит образование твердого раствора второго рода (типа вычитания) с вакантными узлами в стронциевой части решетки. Обнаруженные релаксационные закономерности авторы отнесли к ионной релаксации, которая обусловлена наличием дефектной структуры. При комнатных температурах ε сохраняет высокое значение (около 1000), а $\operatorname{tg}\delta$ меньше 0,01, что представляет определенный интерес с точки зрения практического применения этих материалов. Петли диэлектрического гистерезиса, зависимость ε от напряженности поля и другие сегнетоэлектрические свойства в работе [6] не были обнаружены.

Из вышесказанного можно предположить, что при изучении определенного ряда составов системы $PbTiO_3$— $SrTiO_3$— «$Bi_{2/3}TiO_3$» может быть прослежен переход от типичных сегнетоэлектриков к составам с релаксационным характером поляризации. Изучение этого перехода и явилось основной целью настоящей работы. Близость ионных радиусов Pb^{2+}, Sr^{2+} и Bi^{3+} позволяла предположить наличие определенной области твердых растворов, где ожидаемые закономерности можно было бы наблюдать в наиболее чистом виде.

Исходными материалами для синтеза образцов служили окислы PbO, Bi_2O_3, TiO_2 и карбонат стронция $SrCO_3$ (все марки ч). Изготовление образцов велось по обычной керамической технологии. Синтез качественных образцов в нашем случае представлял определенные трудности, так как Bi_2O_3 при температурах обжига 1100 ÷ 1350° имеет склонность к вытеканию, а PbO — к улетучиванию. Синтез, как правило, проводился в атмосфере паров окиси свинца, и контроль за потерями в процессе синтеза осуществлялся путем взвешивания. Как показал опыт, при тщательном подборе оптимальных условий синтеза убыль PbO и Bi_2O_3, а также пористость образцов становятся незначительными. Состав готового продукта проверялся химическим анализом. Данные, приведенные в настоящей статье, относятся к материалам, в которых содержание окислов отклоняется от заданного не более чем на 1,5 вес.%. Водопоглощение образцов не превышало 1%.

Измерения ε и tg δ проводились в широком диапазоне частот и температур при помощи обычных мостовых и резонансных установок. Изучение сегнетоэлектрических свойств производилось по схеме Сойера — Тауера при частоте 50 Hz. Рентгенографические исследования производились на рентгендифрактометре УРС-50И. Для определения параметров решетки использовался метод просчета по точкам. Точность определения параметров составляла ± 0,002 kX.

Изучались два сечения исследуемой тройной системы (рис. 1), в которых соотношение между концентрацией $SrTiO_3$ и $PbTiO_3$ оставалось постоянным и равнялось соответственно 7 : 3 (сечение *A*) и 4 : 6 (сечение *B*), а концентрация «$Bi_{2/3}TiO_3$» менялась от состава к составу. Таким образом, в «чистый» сегнетоэлектрик $PbTiO_3$ — $SrTiO_3$ как бы вводилось все большее количество «$Bi_{2/3}TiO_3$». Была изучена также структура некоторых составов линии $PbTiO_3$ — «$Bi_{2/3}TiO_3$».

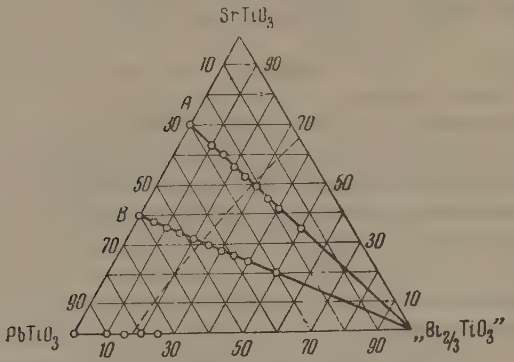


Рис. 1. Исследованные составы и область твердых растворов в системе $PbTiO_3$ — $SrTiO_3$ — «$Bi_{2/3}TiO_3$». Данные о границе твердых растворов по линии $SrTiO_3$—«$Bi_{2/3}TiO_3$» заимствованы из работы [6]

На основании данных рентгеноструктурного анализа можно утверждать, что в системе действительно существует область твердых растворов (см. оконтуренную область на рис. 1). Рентгеноструктурный анализ далее показал, что при комнатных температурах кристаллическая решетка составов сечения *A* с малой концентрацией «$Bi_{2/3}TiO_3$» является псевдокубической. У исходного состава 0,3 $PbTiO_3$ — 0,7 $SrTiO_3$ параметр решетки $a = 3{,}906$ kX. С увеличением концентрации «$Bi_{2/3}TiO_3$» некоторые рефлексы (особенно 200 и 310) все более расширяются и наконец распадаются на дублеты, характерные для тетрагональной решетки. Так, например, для состава, содержащего 15 мол. % «$Bi_{2/3}TiO_3$», $a = 3{,}908$ и $c = 3{,}927$.

Решетка составов сечения *B* при комнатной температуре — тетрагональная. Параметр *a* колеблется около среднего значения $a = 3{,}908$ kX, в то время как параметр *c* закономерно возрастает с увеличением концентрации от $c = 3{,}971$ kX у исходного состава 0,6 $PbTiO_3$— 0,4 $SrTiO_3$ до $c = 3{,}989$ kX у состава, содержащего 20 мол. % «$Bi_{2/3}TiO_3$».

Одновременно с увеличением тетрагональности решетки, по мере увеличения содержания «$Bi_{2/3}TiO_3$», наблюдается сдвиг фазового перехода в сторону более высоких температур (рис. 2), причем в сечении *B* фазовому переходу соответствует острый максимум ε, характерный для «чистого» сегнетоэлектрика, в то время как в сечении *A* максимум ε постепенно размывается. Последнее, очевидно, свидетельствует о том, что фазовый переход растягивается на все более широкий температурный интервал.

Составы сечения *B* в области твердых растворов обладают всеми основными свойствами сегнетоэлектриков. Так, например, при комнатной температуре легко обнаруживается типичная петля диэлектрического гистерезиса. Хотя на петлях не удается получить участка насыщения (вплоть до пробивных напряжений), все же так называемая основная кривая, проходящая через вершины петель гистерезиса, снятых при различных максимальных напряженностях, имеет две четко выраженные точки перегиба, что, как известно, характерно для сегнетоэлектриков.

Диэлектрические свойства составов сечения *A* отличаются большей сложностью. На рис. 3 показаны типичные кривые $\varepsilon(T)$ и tg δ (T), снятые при различных частотах для составов, содержащих одинаковое количество «Bi$_{2/3}$TiO$_3$» в сечениях A и B соответственно. Легко заметить бо́льшую растянутость области фазового перехода в составе сечения A по сравнению с аналогичным составом в сечении B и наличие релаксационного сдвига максимумов ε и tg δ в составе сечения A. Тем не менее, и у образцов сечения A легко наблюдается петля диэлектрического гистерезиса, которая, кстати говоря, исчезает только при температурах на несколько десятков градусов выше температуры максимума ε, что также свидетельствует о растянутости фазового перехода. Аналогично сечению B, и в этом случае не удается добиться насыщения петли при повышении напряженности поля. Однако и здесь на основной кривой четко выражены обе точки пере-

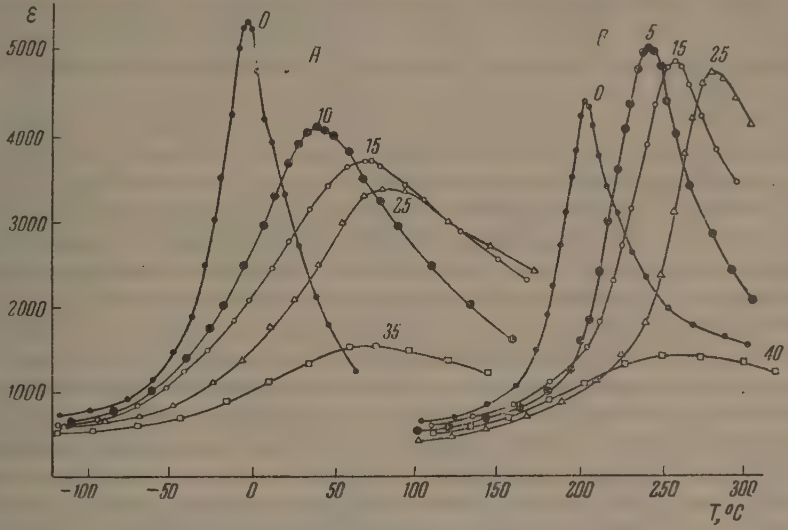


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для некоторых составов сечений A и B. Числа у кривых выражают концентрацию «Bi$_{2/3}$TiO$_3$» в мол. %; $f = 0{,}5$ MHz

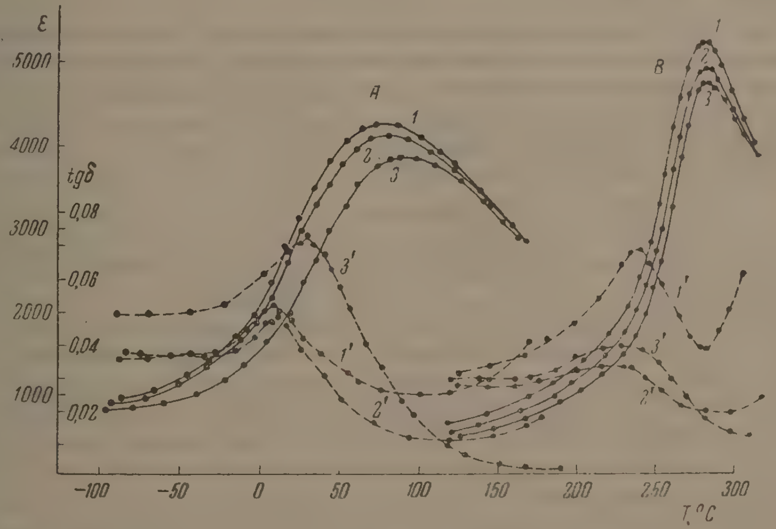


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь на разных частотах для составов, содержащих 25 мол. % «Bi$_{2/3}$TiO$_3$» в сечениях A и B: *1* и *1'* — 50 Hz; *2* и *2'* — 1000 Hz; *3* и *3'* — 0,5 MHz

гиба, так что наличие сегнетоэлектрических свойств у твердых растворов сечения *A* не вызывает сомнения.

Подводя итоги, необходимо отметить, что в системе $PbTiO_3$ — $SrTiO_3$ — «$Bi_{2/3}TiO_3$» существует область твердых растворов (см. рис. 1). Изменение свойств этих твердых растворов в зависимости от состава подчиняется следующим основным закономерностям.

1. Увеличение содержания «$Bi_{2/3}TiO_3$» в сечениях с неизменным соотношением компонент $PbTiO_3$ и $SrTiO_3$ увеличивает тетрагональность кристаллической решетки и сдвигает фазовый переход в сторону высоких температур.

2. В сечениях, где преобладает компонента $PbTiO_3$ над $SrTiO_3$, при увеличении содержания «$Bi_{2/3}TiO_3$» в основном сохраняются сегнетоэлектрические свойства исходного состава.

3. В сечениях, где содержание $SrTiO_3$ преобладает над $PbTiO_3$, при введении «$Bi_{2/3}TiO_3$», кроме сдвига фазового перехода в сторону высоких температур, происходит также расширение области фазового перехода и обнаруживается релаксация диэлектрической поляризации.

Увеличение тетрагональности решетки при введении $Bi_{2/3}TiO_3$ можно объяснить высокой поляризуемостью иона висмута.

Наблюдаемые релаксационные явления вряд ли можно отнести за счет дефектов в подрешетке (Pb, Sr, Bi) при образовании твердых растворов типа вычитания, так как, например, количество дефектов в сечениях *A* и *B* при одном и том же содержании «$Bi_{2/3}TiO_3$» должно быть одинаковым; однако в то время как у составов сечения *A* релаксация проявляется весьма ярко, у составов сечения *B* она практически отсутствует. Учитывая, что все исследованные составы обладают типичной для сегнетоэлектриков петлей гистерезиса, имеем, очевидно, больше оснований искать причину релаксации в механизме ориентации доменов в условиях растянутого фазового перехода.

В заключение авторы выражают благодарность Г. А. Смоленскому за предложение темы и руководство работой и И. Е. Мыльниковой за ценные советы по вопросам технологии изготовления образцов.

Латвийский гос. университет им. Петра Стучки
Рижский политехнический институт

Литература

1. Смоленский Г. А., Розгачев К. И., Ж. техн. физ., **24**, 1751 (1954).
2. Смоленский Г. А., Ж. техн. физ., **23**, 3 (1952).
3. Смоленский Г. А., Ж. техн. физ., **20**, 137 (1950).
4. Nomura S., Sawada S., J. Phys. Soc. Japan, **10**, 108 (1955).
5. Боганов А. Г., Хомутецкая Р. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 433 (1957).
6. Сканави Г. И., Ксендзов Я. М., Трегубенко В. А., Прохватилов В. Г., Ж. техн. физ., **33**, 320 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. Д. КОМАРОВ и Е. Г. ФЕСЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ Ti НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В $BaTiO_3$

В 1948 году Вулом и Гольдман [1] были исследованы диэлектрические свойства несегнетоэлектрической модификации $BaTiO_3$. Структура этой модификации предполагалась тогда ромбоэдрической. Позже в работе Эванса и Бурбанка [2], вырастивших монокристалл несегнетоэлектрической модификации $BaTiO_3$, была проведена расшифровка этой структуры и показано, что она гексагональная с параметрами $a = 5{,}735$ и $c = 14{,}05$.

Условия образования гексагональной фазы оставались долгое время невыясненными. Предполагалось, что она возникает при использовании чистых исходных компонентов, а сегнетоэлектрическая модификация возникает при использовании технических исходных продуктов.

Несегнетоэлектрическая модификация была получена также в Физико-математическом научно-исследовательском институте при РГУ в процессе кристаллизации $BaTiO_3$ из расплавов в Na_2CO_3 и K_2CO_3 с использованием железных тиглей [3]. При этом наряду с несегнетоэлектрической модификацией в одном и том же тигле всегда присутствовали и кристаллы сегнетоэлектрической модификации с максимумом ε, смещенным в сторону низких температур. Результаты этих опытов могли быть истолкованы так, что ионы железа, попадающие в расплав, в процессе кристаллизации входят в кристалл и стабилизируют гексагональную фазу.

Это было подтверждено [4, 5] исследованием системы $BaTiO_3—BaFeO_3$, в которой, в отличие от всех исследованных ранее твердых растворов перовскитов, уже при малых содержаниях $BaFeO_3$ (около 2%) возникала гексагональная модификация. Температура перехода из гексагональной модификации в перовскитную, которая, как следует из фазовой диаграммы $BaO — TiO_2$, равна 1460°, в данном случае понижается. Позже железо вводилось в виде окисла Fe_2O_3. Принципиального различия между этими двумя случаями не было.

Наиболее характерной структурной деталью гексагональной модификации является группа Ti_2O_9 — два кислородных октаэдра, имеющих общую грань, заселенных ионами титана. В них ионы Ti располагаются значительно ближе друг к другу, чем в соседних октаэдрах перовскита, что на основании принципов кристаллохимии определяет меньшую устойчивость структуры. Замещение четырехвалентного титана трехвалентным железом, вероятно, повышает стабильность гексагональной фазы, так как в этом случае действующие между катионами B электрические силы могут быть меньше.

Влияние железа на структуру $BaTiO_3$, исследованное в указанных выше работах [4, 5], вызвало интерес к остальным элементам группы железа — кобальту и никелю, а затем и к другим трехвалентным ионам.

Для исследования влияния этих элементов были изготовлены поликристаллические образцы, которые подвергались рентгенографическим и диэлектрическим исследованиям.

Приготовление образцов. Образцы готовились перемешиванием в течение 4 час. окислов вводимых элементов с порошком предварительно синтезированного при 1280° $BaTiO_3$. Образцы спекались при температуре 1430° и повторно при 1380° с перемолом после первого обжига. Последняя операция проводилась с целью лучшего распределения добавки и предотвращения рекристаллизации.

Влияние Co^{2+} и Ni^{2+}. В результате исследования полученных образцов установлено, что при содержании ионов Ni^{2+} выше 2 мол. %, а ионов Co^{2+} выше 8 мол. % гексагональная мидификация стабилизируется после обжига при 1380°. Сопоставление данных, полученных при исследовании влияния Co и Ni, с данными для системы $BaTiO_3 — BaFeO_3$ показывает качественное соответствие их; с увеличением содержания ионов Co и Ni наблюдается вначале снижение температуры Кюри и, соответственно, уменьшение отношения c/a и снижение максимума ε (что было отмечено и Сакудо [6]), а затем исчезновение сегнетоэлектрических свойств, связанное с переходом в гексагональную модификацию.

Влияние Cr и Mn. Замещение в $BaTiO_3$ ионов Ti ионами Cr^{3+} и Mn^{4+} вызывает в основном те же эффекты, что и рассмотренные выше. Отличие состоит лишь в том, что снижение температуры Кюри и, соответственно, уменьшение c/a в этом случае не наблюдалось. Стабилизация гексагональной модификации наблюдалась при содержаниях Cr и Mn выше 2 мол. %. Заслуживает внимания тот факт, что влияние ионов Cr и Mn по существу одинаково, несмотря на различие их валентности (Cr^{3+}, Mn^{4+}) и ионных радиусов ($R_{Cr^{3+}} = 0{,}64$, $R_{Mn^{4+}} = 0{,}52$).

Влияние лантанидов. С целью выяснения влияния ионного радиуса элементов, изоморфно замещающих ион Ti, мы использовали редкоземельные элементы. Общеизвестна их химическая близость и убывание ионных радиусов от La (1,04) к Lu (0,80). Рентгенографическое исследование влияния La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Er, Yb и Lu показало, что введение в $BaTiO_3$ элементов, расположенных левее Gd (ионный радиус больше 0,94), не приводит к образованию гексагональной фазы (температура обжига до 1500°). Для трех элементов (Tb, Er и Yb), стоящих правее Gd, было зафиксировано образование гексагональной фазы. Диэлектрические исследования образцов, содержащих La, Nd и Ce, показали возникновение размытых максимумов в температурном ходе диэлектрической проницаемости в области температур ниже точки Кюри, а рентгеноструктурные исследования — снижение тетрагональности ($c/a \to 1$) с ростом концентрации. Поскольку для ионов с ионными радиусами больше единицы устойчивым является положение с координационным числом 12 (в кубооктаэдре перовскитной ячейки), ионы La, Ce и Nd занимают не октаэдрические, а кубооктаэдрические пустоты, как это имеет место для ионов Ce в лопарите и в $CeAlO_3$ и для ионов La в $LaCrO_3$ и $LaAlO_3$. Этим, по-видимому, и может быть объяснено отличие их влияния на $BaTiO_3$ от влияния уже рассмотренных ионов. Природа указанных выше размытых максимумов ε в настоящее время изучается

Влияние ионов Mo^{6+}, W^{6+}, Nb^{5+}, Sb^{5+}, V^{5+}. Все рассмотренные нами трехвалентные ионы, замещая титан, стабилизировали гексагональную модификацию. Это может быть объяснено тем, что замена ими Ti в группе Ti_2O_9 делает ее более устойчивой. Наоборот, замена иона титана ионами более высокой валентности должна тогда хотя бы в некоторых случаях понижать ее устойчивость, т. е. препятствовать переходу от перовскитной к гексагональной модификации. В этой связи нами было исследовано влияние ионов Mo^{6+}, W^{6+}, Nb^{5+}, Sb^{5+} и V^{5+}, вводившихся в количествах до 10 мол. %. Несмотря на высокую температуру обжига (до 1500°), ни в одном из этих случаев не наблюдалось возникновения гексагональной модификации.

Таким образом, нами было исследовано влияние добавок 20 элементов, имеющих различную валентность и ионный радиус, и установлено, что, замещение в $BaTiO_3$ титана ионами, валентность которых ниже четырех, приводит к снижению температуры перехода перовскитной модификации в гексагональную, повышая устойчивость последней, а замещение титана ионами с валентностью более четырех исключает образование гексагональной модификации.

В заключение авторы приносят благодарность И. Н. Беляеву и О. И. Прокопало за обсуждение результатов работы.

Физико-математический
научно-исследовательский институт
при Ростовском-на-Дону гос. университете

Литература

1. Вул Б. М., Гольдман И. М., Докл. АН СССР, **60**, 1, 41 (1948).
2. Burbank R. D., Evans H. T., Acta Cryst., **1**, 330 (1948).
3. Беляев И. Н., Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Фесенко Е. Г., Докл. АН СССР, **78**, № 5, 875 (1951).
4. Фесенко Е. Г., Прокопало О. И., Кристаллография, **1**, № 6, 703 (1956).
5. Прокопало О. И., Фесенко Е. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 12, 1488 (1958).
6. Sakudo T., J. Phys. Soc. Japan, **12**, 9, 1050 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. Г. СМАЖЕВСКАЯ и Н. А. ПОДОЛЬНЕР

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ $PbO — Nb_2O_5 — Nd_2O_3$

Одним из наиболее перспективных сегнетоэлектриков для создания на его основе пьезокерамических материалов, способных работать при повышенных температурах, является метаниобат свинца (точка Кюри при 570°). Изучению его свойств посвящен ряд работ [1—9].

Однако метастабильность сегнетоэлектрической фазы $PbNb_2O_6$ при температурах ниже 1250° и присущая ей «сегнетоэлектрическая жесткость» лишают возможности использовать метаниобат свинца в качестве материала для электромеханических преобразователей.

С целью стабилизации сегнетоэлектрической фазы и снижения «сегнетоэлектрической жесткости» $PbNb_2O_6$ при сохранении максимально высокой температуры Кюри нами было исследовано несколько систем, состоящих из метаниобата свинца и окислов различных металлов: Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, La_2O_3, Sm_2O_3, WO_3, Ge_2O_3, Er_2O_3, Y_2O_3, Dy_2O_3, Nd_2O_3. Концентрация указанных окислов в каждой системе соответственно составляла 0,5 и 1 мол.%.

В результате предварительных экспериментов качественно заметный пьезоэффект был обнаружен у образцов, содержащих трехокись неодима, в связи с чем эта система была исследована более подробно.

Для выбора оптимальной концентрации трехокиси неодима в $PbNb_2O_6$ были приготовлены и исследованы образцы, содержащие 0,5; 1; 3; 4; 5; 7 и 10 мол. % Nd_2O_3. Образцы изготовлялись следующим образом. Заданные количества компонентов шихты (PbO, Nb_2O_5 и Nd_2O_3) тщательно перемешивались, брикетировались и подвергались термической обработке. Конечная температура синтеза составляла 1000°. Синтезированный материал измельчался, из него приготовлялся пресспорошок, из которого прессовались диски высотой 2—3 мм и диаметром 14—15 мм. Обжиг образцов проводился по нескольким температурным режимам с конечной температурой порядка 1250°. После обжига образцы металлизировались и поляризовались по специально подобранному режиму.

Проведенные измерения показали, что при прочих равных условиях образцы, содержащие 0,5; 1 и 3 мол. % Nd_2O_3 в $PbNb_2O_6$, обладали незначительным пьезоэффектом, а при содержании 7 и 10 мол. % пьезоэффект вообще не был обнаружен; наибольшие значения пьезомодуля d_{31} наблюдались у образцов, содержащих 4 и 5 мол. % Nd_2O_3.

Ниже приводятся свойства поляризованных образцов, содержащих 4 мол.% Nd_2O_3 и 96% $PbNb_2O_6$.

$d_{31}\cdot 10^6$, *ед.* CGSE	ε	tg δ, %	ρ_V, Ω см	k_r
0,6	480	1,1	$1{,}8\cdot 10^{12}$	0,12

При исследовании температурной зависимости диэлектрической проницаемости (ε) пьезомодуля d_{31} и тангенса угла диэлектрических потерь (tg δ) (рис. 1, 2) на образцах указанного состава было установлено, что эти параметры удается измерять только до температур 200 ÷ 250°. При дальнейшем повышении температуры наблюдалось лавинообразное возрастание диэлектрических потерь и резкий рост проводимости; удельное электрическое сопротивление в интервале температур 200 ÷ 300° уменьшалось на 3 ÷ 5 порядков.

В соответствии с результатами [10—12], для снижения проводимости у титаната бария и метаниобата свинца осуществлялось их легирование лантаном (La^{3+}) и литием (Li^+), а также отжиг образцов в кислороде. С

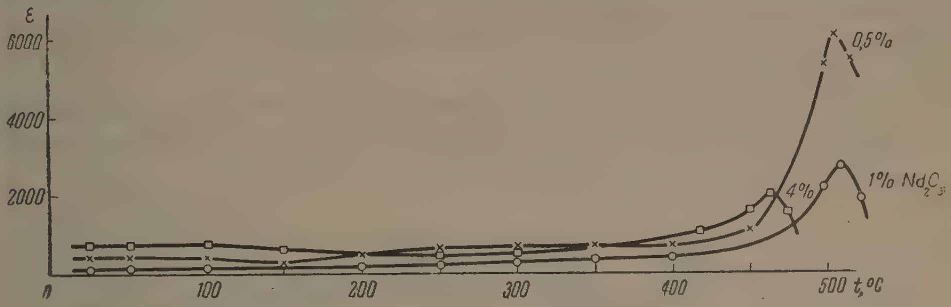


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для составов с различным содержанием Nd_2O_3 в метаниобате свинца (измерения производились на неполяризованных образцах)

учетом наличия лантана в виде примеси к Nd_2O_3 были проведены эксперименты по введению Li^+ в систему $PbO — Nb_2O_5— Nd_2O_3$ и отжигу ее в кислороде. Судя по предварительным данным, легирование и отжиг в кислороде несколько приостанавливают рост проводимости при температурах выше 200°, ρ_V при этом в интервале температур 200 ÷ 250° уменьшается только на 1—2 порядка.

В ходе работы образцы описываемой системы были подвергнуты рентгеноструктурному анализу.

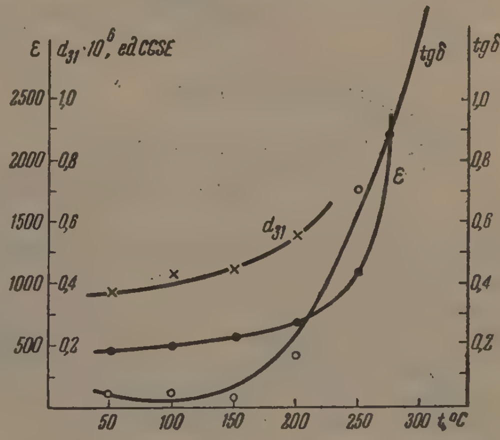


Рис. 2. Зависимость пьезомодуля d_{31}, тангенса угла диэлектрических потерь tgδ и диэлектрической проницаемости ε от температуры для состава с 4% Nd_2O_3 в метаниобате свинца (измерения производились на поляризованных образцах)

Предварительные данные рентгеноструктурных исследований $PbO — Nb_2O_5$ и $PbO — Nb_2O_5—Nd_2O_3$, проведенных по нашей просьбе Е. М. Михайловой, показали следующее.

1. В ряде случаев при синтезе метаниобата свинца получается многофазный образец, основная фаза которого — соединение $3PbO \cdot 2Nb_2O_5$, хотя шихта составлялась из расчета получения $PbO \cdot Nb_2O_5$. Соединение $3PbO \cdot 2Nb_2O_5$ обладает гранецентрированной кубической решеткой. Кроме $3PbO \cdot 2Nb_2O_5$, в многофазном образце обнаружена несегнетоэлектрическая ромбоэдрическая фаза $PbO \cdot Nb_2O_5$ и свободная окись Nb_2O_5.

2. При введении трехокиси неодима в метаниобат свинца, т. е. при синтезе системы $PbO — Nb_2O_5— Nd_2O_3$, по-видимому, образуется ограниченный твердый раствор, имеющий гранецентрированную кубическую решетку. Присутствие трехокиси неодима в системе улучшает фазовый состав, уменьшая количество несегнетоэлектрической фазы.

3. Иногда после обжига образцов структура менялась — гранецен-

трированная кубическая решетка переходила в ромбическую, т. е. соединение $3PbO \cdot 2Nb_2O_5$ превращалось в $PbO \cdot Nb_2O_5$.

В ходе исследования было сделано предположение, что в системе $PbO - Nb_2O_5 - Nd_2O_3$, кроме метаниобата свинца, возможно образование соединений типов $PbO \cdot Nd_2O_3$ и $Nd_2O_3 \cdot Nb_2O_5$. Для проверки этого предположения смеси составов $PbO - Nd_2O_3$ и $Nd_2O_3 - Nb_2O_5$ были подвергнуты термографическому анализу, который по нашей просьбе проводил в ГИЭКИ И. А. Гай на комплексной термографической установке конструкции Воронкова.

Из анализа полученных термограмм следует, что в случае состава $Nd_2O_3 - Nb_2O_5$ никаких термических эффектов на дифференциальной кривой и объемных изменений на кривой усадок, которые бы указывали на образование соединения, не обнаружено. На термограмме $PbO - Nd_2O_3$ характер кривой усадки позволяет предположить, что в интервале температур 715 ÷ 800° образуется химическое соединение (рис. 3).

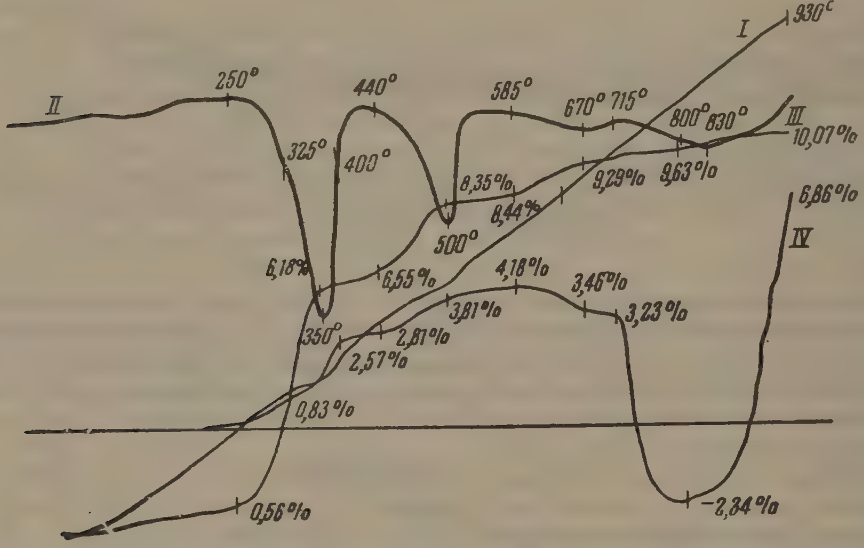


Рис. 3. Термограмма $PbO + Nd_2O_3$: *I* — температура эталонного образца; *II* — дифференциальная температура; *III* — изменение веса образца; *IV* — изменения размеров образца

На основе данных термографического анализа было синтезировано соединение $PbO - Nd_2O_3$ при температуре порядка 1000°.

Полученный после синтеза порошок (удельный вес ~ 7,6 Г см$^{-3}$) имел следующий химический состав:

Компоненты	Теоретический состав, %	Фактический состав, %
PbO	40,0	37,6
Nd_2O_3	60,0	61,9

Порошок был окрашен в серовато-сиреневый цвет. Он легко растворялся в воде, спирте, ацетоне, бензоле, метаксилоле, четыреххлористом углероде и жидкости № 5.

Из $PbO \cdot Nd_2O_3$ были получены поликристаллические образцы (обжиг при температуре 1050°), на которых после поляризации (напряжение 7 kV мм$^{-1}$) не был обнаружен пьезоэффект и не удалось измерить емкость.

Выводы

1. Получены предварительные результаты исследования системы $PbO - Nb_2O_5 - Nd_2O_3$, содержащей от 0,5 до 10 мол.% Nd_2O_3.

Установлено, что поликристаллические образцы, содержащие 4—

мол.% Nd_2O_3, обладают пьезомодулем d_{31} порядка $0{,}6 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE, диэлектрической проницаемостью порядка 500 и точкой Кюри свыше 450°.

2. В системе $PbO - Nb_2O_5 - Nd_2O_3$, по-видимому, образуется ограниченный твердый раствор с гранецентрированной кубической решеткой, характерной для соединения $3PbO \cdot 2Nb_2O_5$.

3. Получено соединение $PbO \cdot Nd_2O_3$, которое по свойствам напоминает соответствующее соединение церия.

Литература

1. Смоленский Г. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, № 2, 233 (1957).
2. Исупов В. А., Косяков В. И., Ж. техн. физ., **28**, 10, 2175 (1958).
3. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физ. тв. тела, **1**, 442 (1959).
4. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физ. тв. тела, **1**, вып. 10 (1959).
5. Roth R. S., Acta Cryst., **10**, N 6, 437 (1957).
6. Roth R. S., J. of Research of the Bureau of Standards, **62**, N 1, 27 (1959).
7. Francombe M. H., Lewis B., J. Acta Cryst., **11**, N 10, 696 (1958).
8. Goodman G., J. of the Amer. Ceram. Soc., **36**, N 11, 368 (1953).
9. Nelson K. E., Cook R. L., J. of the Amer. Ceram. Soc., **42**, N 3, 138 (1959).
10. Гуревич В. М., Рез И. С., Вопросы радиоэлектроники. Сер. III, вып. 4 (1960).
11. Sauer H., Flashen S., Симпозиум по радиодеталям, стр. 41.— Вашингтон, 1956.
12. Harman G., Phys. Rev., **106**, N 6, 1358 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. Г. СМАЖЕВСКАЯ и В. И. РИВКИН

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $(Pb_{0,57}, Ba_{0,43})Nb_2O_6$

В результате работы по получению и исследованию свойств поликристаллического твердого раствора метаниобатов свинца и бария было установлено, что при сохранении неизменными всех технологических факторов значения основных пьезоэлектрических характеристик образцов значительно колеблются в зависимости от качества применяемой технической пятиокиси ниобия. Так, например, для состава $(Pb_{0,6}Ba_{0,4})Nb_2O_6$ значения диэлектрической проницаемости ε менялись от 700 до 2000, а значения пьезомодуля d_{31} — от 0,5 до $3,0 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE. Как показали химические анализы, проведенные для 11 различных партий технической пятиокиси ниобия, концентрация примесей (в пересчете на элементы) изменялась (в вес. %): Ti^{4+} от 0,06 до 0,6%; Si^{4+} от 0,06 до 0,12%; Fe^{3+} от 0,08 до 0,4%; F^- от 0,1 до 0,25%; Ta^{5+} от 0,15 до 0,9%; Na^+ от 0,03 до 0,3%; K^+ от 0,13 до 1,8%.

На основании изложенного было сделано предположение, что свойства пьезокерамики $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ в сильной степени зависят от наличия и концентрации различных элементов, содержащихся в технической Nb_2O_5. Целью настоящей работы являлось исследование влияния концентрации каждого отдельного элемента, содержащегося в технической Nb_2O_5, на пьезоэлектрические свойства твердого раствора $(Pb, Ba)Nb_2O_6$.

Для исследования был выбран твердый раствор $(Pb_{0,57}, Ba_{0,43})Nb_2O_6$, показавший оптимальные пьезоэлектрические свойства и имеющий температуру Кюри порядка 250°. Для его получения использовались: $BaCO_3$ и PbO марки чда и Nb_2O_5 марки хч (Σ примесей $\leqslant 0,4\%$). В основу работы был положен метод искусственного загрязнения хч Nb_2O_5. К исходным компонентам, взятым в расчетных соотношениях, добавлялись различные элементы в виде окислов или солей в концентрациях (по отношению к Nb_2O_5), указанных в таблице.

Пределы концентраций вводимого элемента в среднем не превышали таковых в технической Nb_2O_5. После смешивания и брикетирования проводился одновременный синтез всех составов при температуре 1000° и выдержке 1 час. Партии отпрессованных образцов, включающие образцы всех составов (в том числе и контрольного, не содержащего искусственно вводимых примесей), обжигались при различных конечных температурах от 1260 до 1320°. После шлифовки до одинаковой (1,5 мм) толщины и металлизации проводилась поляризация образцов по режиму: напряженность поля 1,3 kVмм$^{-1}$, нагрев в течение 2 час до 180° и выдержка 1 час, охлаждение в течение 1,5 час при постепенном подъеме напряжения до 2,5 kV мм$^{-1}$. Спустя 3 дня после поляризации определялись основные электрофизические и пьезоэлектрические характеристики (ε, $\operatorname{tg}\delta$, d_{31} и k_r).

Значения ε, d_{31} и k_r образцов одного и того же состава в значительной степени зависели от конечной температуры обжига. Однако характерная закономерность изменения указанных параметров в зависимости от концентрации вводимого элемента была, как правило, одной и той же;

Зависимость свойств твердого раствора $(Pb_{0,57}, Ba_{0,43})Nb_2O_6$ от концентрации различных элементов, искусственно вводимых в хч пятиокись ниобия *

№ состава	Вводимый элемент	Концентрация примеси, (вес. %)	ε при 800 Hz и 20±5° (%)	tg δ при 800 Hz и 20±5°	$d_{31}\cdot10^6$, ед. CGSE при 20±5 °C	k_r	Температура обжига, °C
1	Контрольный состав		1170	0,60	1,9	0,28	1320
2	Ti^{4+} (в TiO_2)	0,05	1140	0,50	1,74	0,24	
3		0,1	1140	0,45	1,74	0,25	
4		0,5	1350	0,40	1,87	0,26	
5		1,0	1450	0,38	1,40	0,20	
6	Ta^{5+} (в Ta_2O_5)	0,05	1100	0,42	1,71	0,25	
7		0,1	1070	0,46	0,61	0,25	
8		0,5	970	0,61	1,47	0,23	
9		1,0	1000	0,46	1,51	0,24	
10	Na^+ (в Na_2CO_3)	0,01	1240	0,60	2,20	0,32	
11		0,05	1250	0,63	2,29	0,32	
12		0,1	1230	0,73	2,10	0,30	
13		0,5	1250	1,07	1,60	0,24	
14	K^+ (в K_2CO_3)	0,05	1250	0,73	2,16	0,30	
15		0,1	1350	0,95	2,35	0,32	
16		0,5	1280	1,19	1,86	0,27	
17		1,0	750	1,40	1,20	0,21	
18	Контрольный состав		1040	0,70	1,38	0,25	1300
19	Fe^{3+} (в Fe_2O_3)	0,05	1000	0,45	1,33	0,24	
20		0,1	1100	0,45	1,51	0,26	
21		0,3	1180	0,50	1,72	0,28	
22		0,5	1280	0,50	1,46	0,23	
23	Si^{4+} (в SiO_2)	0,01	930	0,50	1,27	0,23	
24		0,05	790	0,60	1,11	0,21	
25		0,1	880	0,60	1,26	0,24	
26		0,2	730	0,70	1,13	0,22	
27	F^- (в BaF_2)	0,05	1100	0,70	1,40	0,24	
28		0,1	1100	0,50	1,43	0,25	
29		0,5	1070	0,52	1,42	0,24	

---

* Средние для трех образцов значения характеристик.

tg δ практически не изменялся, и только с увеличением концентраций Na^+ и K^+ несколько увеличивался (см. таблицу, рис. 1 и 2).

Результаты исследования привели нас к следующим выводам. Пьезоэлектрические свойства поликристаллического твердого раствора $(Pb_{0,57}Ba_{0,43})Nb_2O_6$ в значительной степени зависят от наличия некоторых элементов, естественно присутствующих в технической Nb_2O_5 и искусственно введенных в хч Nb_2O_5, и концентрации этих примесей (от 0,01 до 1%).

Ионы Si^{4+} и Ta^{5+} в пределах исследуемых концентраций довольно значительно снижают ε, d_{31} и k_r. Введение Ti^{4+} и Fe^{3+} приводит к увеличению ε. Пьезомодуль d_{31} при концентрациях Ti^{4+} до 0,5% практически не снижается, а затем резко падает. Пьезомодуль d_{31} при увеличении концентрации Fe^{3+} до 0,3% возрастает в среднем на 20%. Введение до 0,5% F^- практически не изменяет значений ε, d_{31} и k_r образцов.

Содержание в Nb_2O_5 ионов Na^+ и K^+ свыше 0,5% крайне нежелательно, так как это приводит к резкому снижению d_{31} и k_r, а также возрастанию tg δ. С другой стороны, введение малых (до 0,1%) количеств Na^+ и K^+ значительно повышает d_{31} (в среднем на 25%) и k_r (в среднем на 15%).

Получить воспроизводимость свойств при использовании различных партий технической Nb_2O_5, даже незначительно отличающихся друг от друга по своему химическому составу, не представляется возможным.

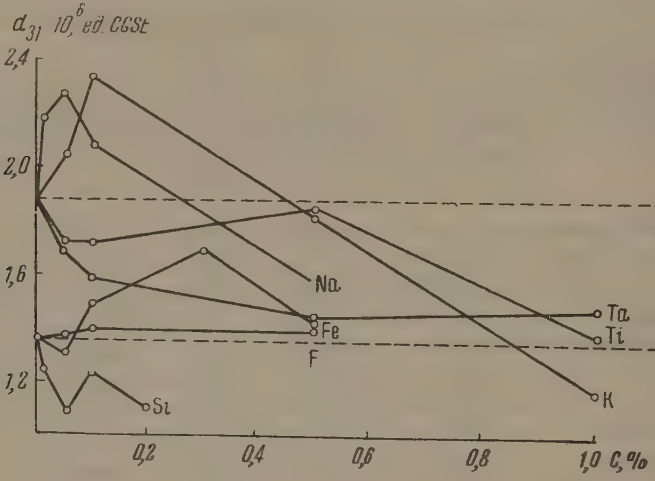


Рис. 1. Зависимость пьезомодуля d_{31} керамических образцов ($Pb_{0,57}$, $Ba_{0,43}$) Nb_2O_6 от концентрации вводимых элементов. Верхнее семейство кривых относится к образцам, обожженным при температуре 1320°, нижнее — к образцам, обожженным при температуре 1300°

Необходимо отметить, что при использовании спектрально чистой пятиокиси ниобия, так же как и при одновременном введении нескольких элементов в различных комбинациях и соотношениях, вышеописанная картина зависимости свойств от концентрации элементов может измениться, что делает необходимым дальнейшее углубленное изучение этих вопросов с привлечением рентгенографических, петрографических и других методов исследования.

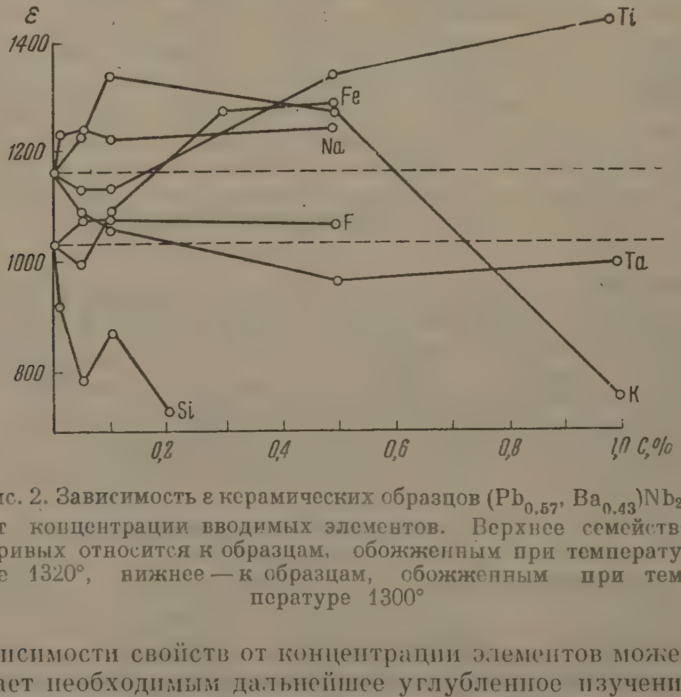


Рис. 2. Зависимость ε керамических образцов ($Pb_{0,57}$, $Ba_{0,43}$)Nb_2O_6 от концентрации вводимых элементов. Верхнее семейство кривых относится к образцам, обожженным при температуре 1320°, нижнее — к образцам, обожженным при температуре 1300°

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. А. АНАНЬЕВА, М. А. УГРЮМОВА и Б. В. СТРИЖКОВ

О НЕКОТОРЫХ АНОМАЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ ХИМИЧЕСКИ ЧИСТОЙ КЕРАМИКИ ТИТАНАТА БАРИЯ

Данная работа посвящена изучению свойств керамики титаната бария высокой степени чистоты. Примеси, присутствующие в технической керамике титаната бария, могут влиять на ее физические и электрические свойства. Поэтому интересно изучить свойства керамики титаната бария, свободной от примесей. Воспользовавшись методикой получения порошка титаната бария, разработанной в [1], мы получили керамику титаната бария высокой степени чистоты, изучили ее свойства и сравнили их со свойствами технической керамики.

В качестве исходных компонентов использовались четыреххлористый титан, хлористый барий марки хч и щавелевая кислота марки хч. Реакция образования четырехводного барийтитанилоксалата описывается уравнением

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O + TiCl_4 + 2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow BaTiO\,(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O + 6HCl + H_2O.$$

При прокаливании барийтитанилоксалата происходит его разложение — образуется титанат бария:

$$BaTiO\,(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow BaTiO_3 + 2CO_2 + 4H_2O.$$

Реакция разложения барийтитанилоксалата была подвергнута термографическому исследованию. Термограмма указывает на полное завершение процесса разложения этого соединения и образование титаната бария при температуре 790°.

Вышеописанным способом получается титанат бария высокой степени чистоты. Качественный спектральный анализ показал, что в порошке титаната бария примеси отсутствуют.

Известно, что в системе $BaO - TiO_2$ возможно образование четырех различных титанатов и только метатитанат бария в тетрагональной фазе обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Химический анализ полученного порошка титаната бария показал, что мольное отношение окиси бария к двуокиси титана равно единице, что отвечает составу метатитаната бария. Порошок титаната бария подвергался также рентгеноструктурному анализу. На основании рентгенограммы можно сделать вывод, что приведенным выше способом был получен только химически чистый метатитанат бария, имеющий при комнатной температуре тетрагональную структуру.

Была исследована зависимость ε керамики титаната бария высокой степени чистоты от температуры обжига. Образцы, изготовленные из порошка титаната бария, полученного описанным выше способом, подвергались обжигу при различных температурах в интервале от 900 до 1450°. Выше 1450° метатитанат бария переходит в гексагональную несегнетоэлектрическую модификацию [2, 3]; поэтому за максимальную температуру обжига была принята температура 1450°. Выдержка при всех указанных выше температурах обжига была одинакова и равнялась 30 мин. Измерения проводились на мосте УМ-2 при комнатной температуре.

Как видно из рис. 1, в интервале температур обжига от 1170 до 1290° наблюдаются аномально большие значения ε химически чистой керамики, достигающие максимального значения 6000 при температуре обжига 1240°. При обжиге при температурах выше 1300° устанавливается стабильное значение ε, равное 2300. На том же рис. 1 приведены результаты измерений ε образцов из обычной, технической керамики титаната бария. При сравнении ясно видно, что для технической керамики в интервале температур обжига от 1170 до 1290° не обнаруживаются аномально большие значения ε, а обычное для нее стабильное значение ε (1200) существенно ниже значения для химически чистой керамики (2300) при температурах обжига выше 1300°.

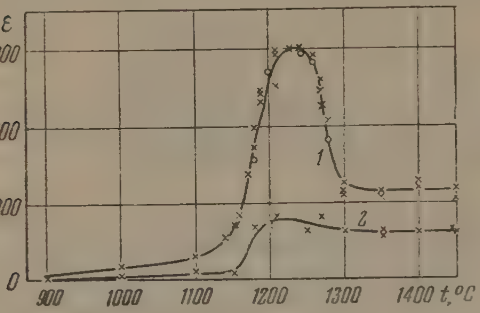


Рис. 1

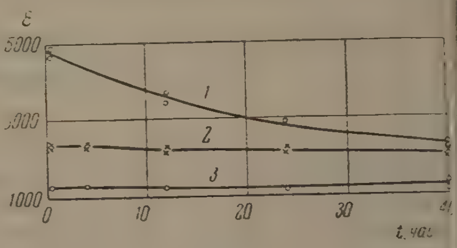


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры обжига для образцов керамики титаната бария: *1* — химически чистой и *2* — технической

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов от времени обжига: *1* — химически чистый $BaTiO_3$ при температуре обжига 1270°; *2* — химически чистый $BaTiO_3$ при температуре обжига 1350°; *3* — технический $BaTiO_3$ при температуре обжига 1350°

Было изучено влияние выдержки при определенной температуре обжига на значения ε химически чистой керамики. Интересно отметить, что при температурах обжига от 1170 до 1290° с увеличением времени выдержки значения ε химически чистой керамики изменяются. Так, например, из рис. 2 видно, что с увеличением времени выдержки при температуре обжига 1270° значение ε при комнатной температуре уменьшается; при выдержке 40 час. оно близко к значениям ε образцов, обожженных при температурах 1300 ÷ 1450°. С другой стороны, с изменением времени выдержки при 1350° происходит лишь незначительное уменьшение ε (примерно в 1,1 раза). Диэлектрическая проницаемость технической керамики в зависимости от времени выдержки при температуре обжига 1350° не изменяется, что видно из того же рис. 2.

Образцы, обожженные при температурах 1240, 1270 и 1350°, имели при комнатной температуре тетрагональную структуру. Однако степень тетрагональности этих образцов еще не была определена. Вероятно, она изменяется с изменением температуры обжига, что несомненно оказывает влияние на характер зависимости диэлектрической проницаемости от температуры обжига.

При исследовании влияния температуры обжига на свойства образцов из химически чистого титаната бария были получены значения их кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения. Значения этих параметров определялись обычным методом. Кажущаяся плотность определялась не только в дистиллированной воде, но и в четыреххлористом углероде. Эти зависимости представлены на рис. 3. Резкое изменение плотности, пористости и водопоглощения наблюдается при температурах обжига до 1240°. При температуре обжига 1240° устанавливается максимальное значение плотности, равное 5,94 г $см^{-3}$, практически не изменяющееся с ростом температуры обжига. Открытая пористость и водопоглощение образцов при этом близки к нулю. В пористых образцах наблюдается расхождение в значениях плотности, измеренной двумя описанными выше способами, порядка 10%. Это объясняется различной проникающей способностью воды и четыреххлористого углерода. Полное совпадение результатов наблюдается в образцах с максимальной плотностью.

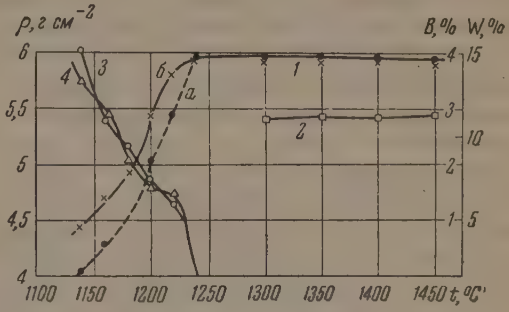


Рис. 3. Зависимость плотности ρ, пористости *B* и водопоглощения *W* образцов от температуры обжига: *1* — ρ химически чистая керамика, измеренная в дистиллированной воде (*а*) и в четыреххлористом углероде (*б*); *2* — ρ технической керамики; *3* — *B* химически чистой керамики; *4* — *W* химически чистой керамики

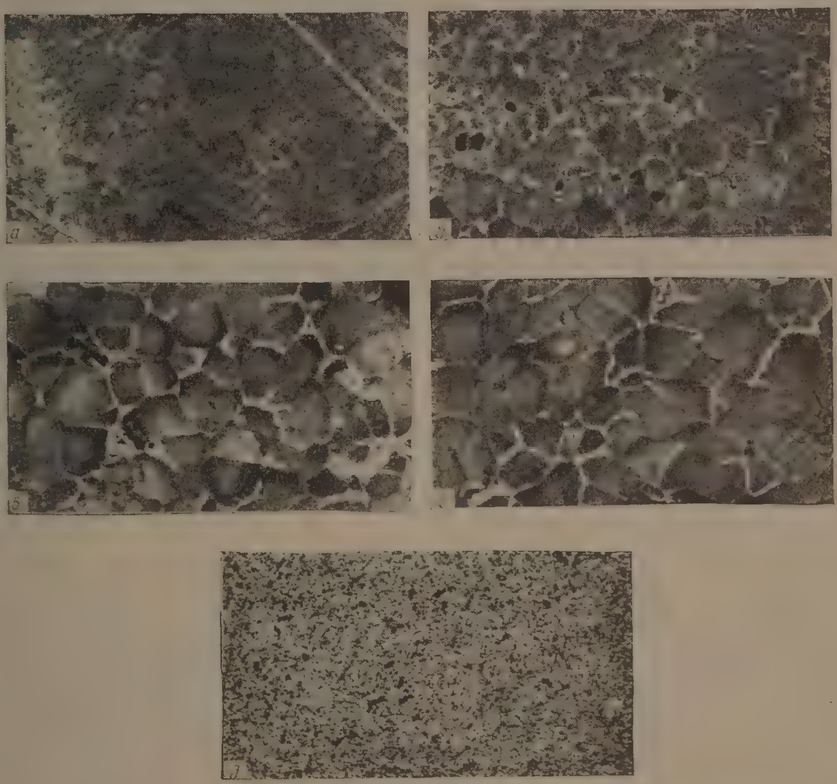


Рис. 4. Фотографии шлифов из образцов керамики титаната бария, обожженных при разных температурах: *а*, *б*, *в* и *г* — химически чистая керамика, обожженная при температурах 1240; 1270; 1300 и 1350°, соответственно; *д* — техническая керамика, обожженная при температуре 1350°. 50 ×

Максимальное значение плотности керамики химически чистого титаната бария, равное 5,94 г $см^{-3}$, близко к значениям рентгеновской плотности, равной 6,017 г $см^{-3}$ [4, 5], отличаясь от последней на 1,5%. Максимальное значение плотности технической керамики, равное 5,4 г $см^{-3}$ и отличающееся от рентгеновской плотности на 10%, значительно ниже максимального значения плотности химически чистой керамики.

Температура обжига образцов оказывает влияние на характер структуры кристаллической фазы. Изменение величины зерна в зависимости от температуры обжига показано на рис. 4, где представлены фотографии шлифов из образцов, обожженных при температурах 1240, 1270, 1300 и 1350°. При температуре обжига 1240° получается самая мелкозернистая структура. С повышением температуры обжига с 1240 до 1300° величина зерна заметно увеличивается. Дальнейшее повышение температуры обжига не вносит заметных изменений в размеры зерна.

Как указывалось выше, значения ε при комнатной температуре поликристаллического образца химически чистого титаната бария сильно изменяются с увеличением температуры обжига. Вполне возможно, что на значение ε оказывает влияние величина зерна керамического образца. При температуре обжига 1240° образцы химически чистого титаната бария, имеющие максимальное значение ε, равное 6000, отличаются самой мелкозернистой структурой. С повышением температуры обжига растет величина зерна, значение ε падает.

На рис. 4 приведена также фотография шлифа образца из технической керамики титаната бария, обожженного при 1350°. Техническая керамика имеет большое количество пор, равномерно распределенных между сравнительно мелкими по величине зернами. Большое количество пор в технической керамике по сравнению с химически чистой уменьшает значения ее плотности.

Литература

1. Clabaugh W. S., Swiggard E. M., Gildirist, R., J. Res. Nat. Bur Standards, **56**, N 5, 289 (1955).
2. Burbank R. D., Evans U. T., Acta Cryst., **1**, 330 (1948).
3. Trzebiatowski W., Drys M., Roczn. Chem., **28**, 21 (1954).
4. Don Berlincourt, Krueger H. H. A., Phys. Rev., **105**, № 1, 56 (1957)
5. Megaw H. D., Ferroelectricity in crystals.— London, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. А. АНАНЬЕВА, Б. В. СТРИЖКОВ и М. А. УГРЮМОВА

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ЧИСТОЙ КЕРАМИКИ ТИТАНАТА БАРИЯ

Как было показано Новосильцевым и Ходаковым на монокристаллах титаната бария [1] и нами на поликристаллических образцах химически чистого титаната бария [2], электрофизические свойства титаната бария в сильной степени зависят от термической обработки. При этом кристаллическая структура титаната бария при комнатной температуре меняется в монокристаллах и не изменяется в поликристаллических образцах, тогда как структура керамики сильно изменяется.

Настоящая работа посвящена изучению диэлектрических, упругих и пьезоэлектрических свойств керамики химически чистого титаната бария.

Диэлектрические свойства

Для образцов из керамики химически чистого титаната бария *, обожженных при температурах 1180, 1240, 1270 и 1400° С, а также для образцов из технической керамики, полученных при 1380°, нами была измерена температурная зависимость значений диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь tg δ.

Как видно из рис. 1, температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики титаната бария сильно зависит от температуры обжига. При этом только керамика химически чистого титаната бария, обожженного при температуре 1400°, имеет температурную зависимость ε, почти подобную температурной зависимости ε технической керамики. Во всех остальных случаях аномальные значения ε сохраняются во всем интервале изменения температуры от 20 до 130° и незначительно возрастают в точках Кюри.

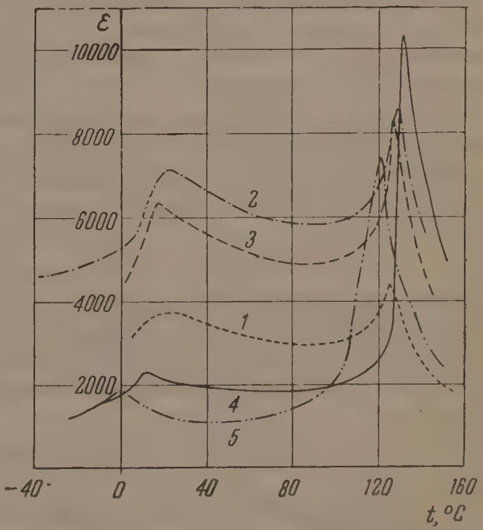


Рис. 1. Зависимость ε от температуры для образцов керамики титаната бария. *1*, *2*, *3*, *4* — химически чистая керамика, обожженная при 1180, 1240, 1270 и 1400°, соответственно; *5* — техническая керамика, обожженная при 1380°

В табл. 1 приведены значения диэлектрической проницаемости в точках 1-го (высокотемпературного) и 2-го (низкотемпературного) фазовых

---

* Метод приготовления керамики из химически чистого титаната бария описан в работах [2, 3].

Таблица 1

Температура обжига, °C	ε_k^1	ε_k^2	ε_0	$\frac{\varepsilon_k^1}{\varepsilon_0}$	$\frac{\varepsilon_k^2}{\varepsilon_0}$	Температура 1-го фазового перехода, °C	Температура 2-го фазового перехода, °C
1180	4500	3750	3100	1,45	1,21	126	25
1240	8600	7300	5900	1,45	1,23	130	23
1270	8300	6400	5000	1,66	1,28	127	20
1400	10300	2400	1750	5,95	1,37	132	12
Техническая керамика, 1380	7400	1900	1200	6,16	1,58	123	0

переходов ε_k^1 и ε_k^2 и минимальные значения диэлектрической проницаемости ε_0.

Интересно отметить, что положения обоих фазовых переходов для химически чистой керамики смещены по сравнению с технической керамикой в область высоких температур. Смещение высокотемпературного перехода (на 9°) наиболее заметно для образцов с температурой обжига 1400°, в то время как смещение низкотемпературного перехода максимально для образцов, обожженных при температурах 1180 ÷ 1270°.

Таблица 2

Температура обжига, °C	tg δ при 20°	tg δ при 80°
1180	0,059	0,03
1240	0,081	0,056
1270	0,055	0,033
1400	0,01	0,028
Техническая керамика, 1380	0,02	0,08

Температурная зависимость tg δ образцов, обожженных при температурах 1180—1270°, существенно отличается от температурной зависимости tg δ образцов, обожженных при температуре 1400°. В первом случае наблюдается уменьшение tg δ с температурой, во втором — увеличение. Последняя зависимость подобна температурной зависимости tg δ для технической керамики.

В табл. 2 приведены значения tg δ при комнатной температуре (20° C) и при температуре 80° для образцов химически чистой и технической керамики.

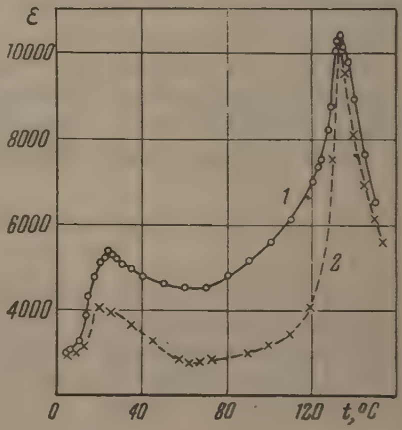


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости поляризованных (*1*) и неполяризованных (*2*) образцов крупнозернистой химически чистой керамики титаната бария

Как видно из табл. 2, образцы, обожженные при температуре 1180 ÷ ÷ 1270°, обладающие аномально высокими значениями ε, имеют повышенные значения tg δ при комнатной температуре. По-видимому, это можно в какой-то мере объяснить наличием второго фазового перехода в области комнатной температуры. В то же время для образцов, обожженных при температуре 1400°, получены малые значения tg δ в области комнатных температур.

Были сняты также температурные зависимости значений ε и tg δ для образца, обожженного при температуре 1270° с выдержкой 40 час. Полученные зависимости подобны аналогичным зависимостям для образца, обожженного при температуре 1400° с выдержкой 30 мин.

Интересно отметить, что при поляризации образцов из химически чистой керамики имеет место существенное увеличение ε (почти в 1,6 раза) по сравнению с неполяризованными образцами, причем это особенно заметно для образцов, полученных при длительной выдержке или при высокой температуре обжига с небольшой выдержкой, т. е. для крупнозернистой керамики (рис. 2). Для крупнозернистой химически чистой керамики заметно весьма сильное различие в значениях tg δ для поляризованных и неполяризованных образцов.

Упругие и пьезоэлектрические свойства

По радиальным колебаниям поляризованных образцов из химически чистой керамики титаната бария, обожженных при температурах 1160 ÷ ÷ 1450°, определялась скорость звука в керамике.

Как видно из рис. 3, при температуре обжига ниже 1250° химически чистая керамика имеет низкие значения скорости звука. Так, для образцов, обожженных при температуре 1170°, скорость звука будет в 1,8 раза меньше, чем для образцов, обожженных при температурах выше 1300°. Для образцов из химически чистой керамики, обожженных при температурах 1300 ÷ 1450°, значение скорости звука практически остается постоянным и равно в среднем $4{,}6 \cdot 10^5$ см сек$^{-1}$. Следовательно, модуль Юнга для образцов, обожженных при этих температурах с выдержкой 30 мин и имеющих плотность 5,9 г см$^{-3}$, равен $1{,}25 \times 10^{12}$ дин см$^{-2}$. По литературным данным для технической керамики модуль Юнга равен $1{,}05 \times 10^{12}$ дин см$^{-2}$ при плотности 5,3 г см$^{-3}$ [4].

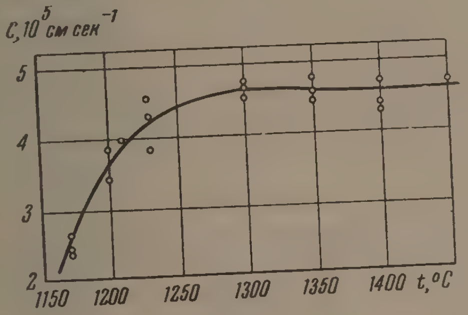


Рис. 3

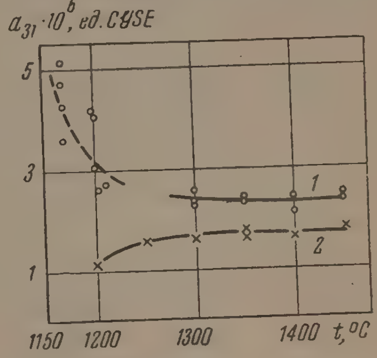


Рис. 4

Рис. 3. Скорость звука C для образцов химически чистой керамики титаната бария в зависимости от температуры обжига

Рис. 4. Зависимость значений пьезоэлектрического модуля d_{31} химически чистой керамики титаната бария от температуры обжига

Измерения пьезоэлектрического модуля d_3 проведены в динамическом режиме при радиальных колебаниях тонких дисков. Значение d_3 для образцов, полученных в интервале температур обжига 1300 ÷ 1450° с выдержкой 30 мин, практически остается постоянным и равно $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE.

Как видно из рис. 4, значение модуля d_{31} для керамики из химически чистого титаната бария в 1,5 раза выше значения d_{31} для керамики из технического титаната бария. При температуре обжига ниже 1250° на керамических образцах химически чистого титаната бария было получено очень высокое значение d_{31}. Так, например, для образца, обожженного при температуре 1170°, d_{31} достигал значения порядка $5 \cdot 10^{-6}$ ед.CGSE. Однако эти большие значения d_{31} следует уточнить, особенно если учесть, что со временем пьезомодуль заметно уменьшается на тех образцах, которые хранятся не в термостатированных условиях. Это может быть объяснено тем, что такие образцы находятся длительное время при температуре фазового перехода (комнатная температура), и в них самопроизвольно могут происходить полиморфные превращения и связанная с этим деполяризация образцов. Не исключена возможность, что образцы с точкой Кюри в области комнатных температур могут найти себе применение только в режиме с подполяризацией.

Литература

1. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Докл. АН СССР, **35**, № 6, 1263 (1952).
2. Ананьева **А. А.**, Угрюмова М. А., Стрижков Б. В., См. настоящий номер журнала, стр. 1401.
3. Clabaug W. S., Swiggard E. M., Gildirist R., J. Res. Nat. Bur. Standards, **56**, N 5, 289 (1955).
4. Мезон У., Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике.— ИЛ, М., 1952.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. Н. КАМЫШЕВА

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ОКИСИ ХРОМА НА НЕКОТОРЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА БАРИЯ

Из работы [1] следует, что присутствие 1% окиси хрома в титанате бария несколько увеличивает диэлектрические потери. С другой стороны, известно [2], что малые добавки окиси хрома снижают tg δ для $BaTiO_3$ и других составов, служащих основой для создания конденсаторной керамики.

Настоящая работа была выполнена для выяснения влияния Cr_2O_3 не только на диэлектрические, но и на пьезоэлектрические свойства $BaTiO_3$. Исследованию подверглись образцы поликристаллического титаната бария, изготовленные по обычной керамической технологии из исходных материалов марок чда и ч, с небольшими добавками Cr_2O_3: от 0,1 до 8 мол.%.

На рис. 1 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для некоторых составов исследуемой системы. Только введение 0,1% Cr_2O_3 увеличивает ε в пике примерно до 11 000. Остальные концентрации Cr_2O_3, вводимые в титанат бария, снижают ε как в точке Кюри (рис. 2), так и при всех других температурах.

Что касается tg δ для системы $BaTiO_3$ с добавками Cr_2O_3, то, как видно из рис. 3 и 4, малые концентрации окиси хрома (но не 0,1!) снижают уровень tg δ. Если для чистого $BaTiO_3$ tg $\delta \approx 1{,}7 \cdot 10^{-2}$, то при введении $0{,}3 \div 0{,}5\%$ Cr_2O_3 tg δ снижается до $3 \div 7 \cdot 10^{-3}$, а затем, начиная с 1% Cr_2O_3, резко возрастает.

Нами была измерена температурная зависимость пьезомодуля d_{31}, а также измерен статическим методом пьезомодуль d_{33} (рис. 5 и 6). Как следует из приведенных графиков, пьезомодули d_{31} и d_{33} немного превышают аналогичные величины для чистого $BaTiO_3$ только в случае добавки 0,1% окиси хрома, т. е. той добавки, для которой имелось некоторое увеличение ε в пике и при комнатных температурах.

Следует заметить, что при введении окиси хрома в титанат бария ухудшается спекание керамики, увеличивается пористость образцов, и цвет их становится темным, вероятно, вследствие восстановления титана или хрома при обжиге.

На основании данных о величине tg δ, диэлектрической проницаемости и пьезомодулей d_{31} и d_{33} можно сделать вывод, что с практической точки зрения представляет интерес система $BaTiO_3$ с добавкой $0{,}3 \div 0{,}5$ мол.% Cr_2O_3, так как ее диэлектрические и пьезоэлектрические свойства примерно аналогичны свойствам чистого $BaTiO_3$, а уровень потерь ниже почти в два раза.

Приводим значения спонтанной поляризации для образцов с указанными добавками, вычисленные по петлям гистерезиса, снятым при комнатной температуре при напряженности поля 17 kV см$^{-1}$ (рис. 7).

Содержание Cr_2O_3, мол. %	0;	0,1;	0,3;	0,5;	1,0;	2,0;	4,0;	8,0
$P_s \cdot 10^6$, к см$^{-2}$	9,23;	10,80;	10,50;	9,16;	4,53;	4,84;	5,64;	7,12

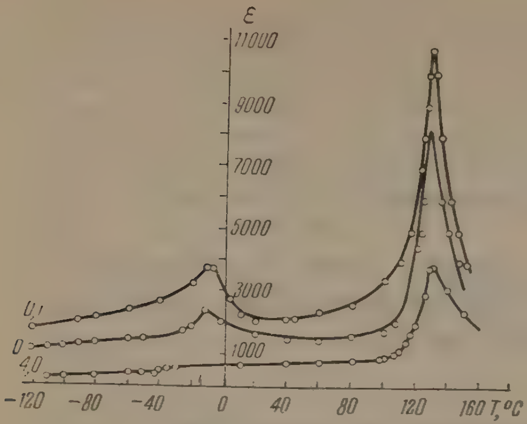


Рис. 1

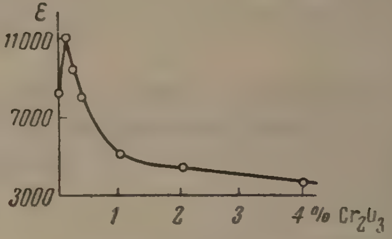


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости титаната бария с различными добавками окиси хрома, снятая на частоте 1 kHz в слабых полях. Цифры возле кривых указывают процентное содержание окиси хрома

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости $BaTiO_3$ в точке Кюри от содержания окиси хрома

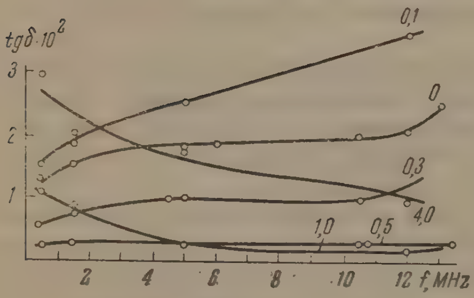


Рис. 3

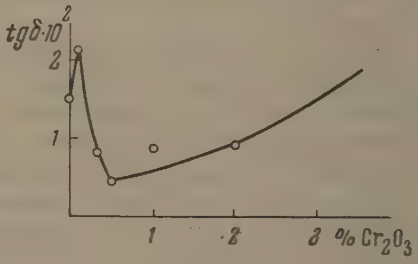


Рис. 4

Рис. 3. Частотная зависимость tg δ $BaTiO_3$ с различными добавками Cr_2O_3 в слабых полях. Цифры возле кривых указывают процентное содержание окиси хрома

Рис. 4. Зависимость tg δ $BaTiO_3$ от содержания Cr_2O_3; $f = 1{,}5$ MHz; $T = 20°$

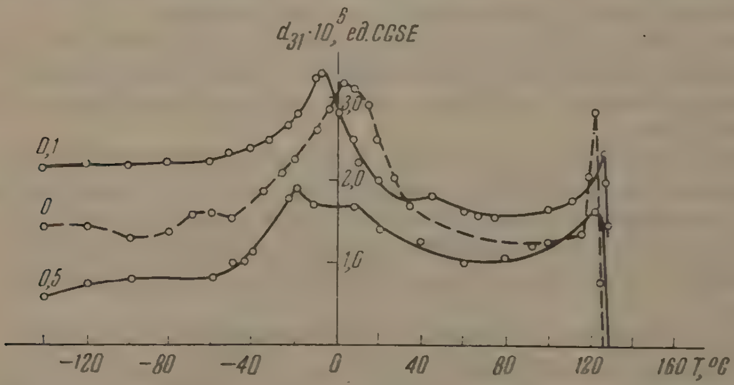


Рис. 5. Температурная зависимость пьезомодуля d_{31} $BaTiO_3$ с различными добавками Cr_2O_3. Цифры возле кривых указывают процентное содержание окиси хрома. $T \approx 20°$

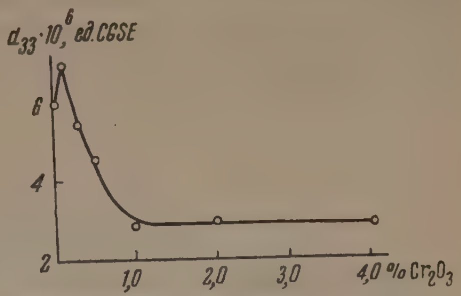


Рис. 6. Зависимость пьезомодуля d_{33} $BaTiO_3$ при 20° от содержания Cr_2O_3

Добавление до 0,1% окиси хрома в титанат бария несколько увеличивает спонтанную поляризацию P_s и этим увеличением P_s (имея в виду, что поляризуемость трехвалентного иона хрома больше поляризуемости четырехвалентного иона титана) можно объяснить увеличение ε, d_{31} и d_{33}.

Без рентгеноструктурного анализа образцов, который в настоящее время проводится, трудно делать какие-либо окончательные выводы. Предположительно можно пока сделать следующее заключение. Учитывая, что радиус трехвалентного иона хрома равен радиусу четырехвалентного иона титана, а также принимая во внимание склонность иона хрома к координационному числу 6, можно допустить существование твердого раствора замещения в очень ограниченном интервале концентраций Cr_2O_3. Введение более 1 ÷ 2% окиси хрома резко снижает сегнетоэлектрические свойства системы и ведет, вероятно, к изменению самой структуры титаната бария.

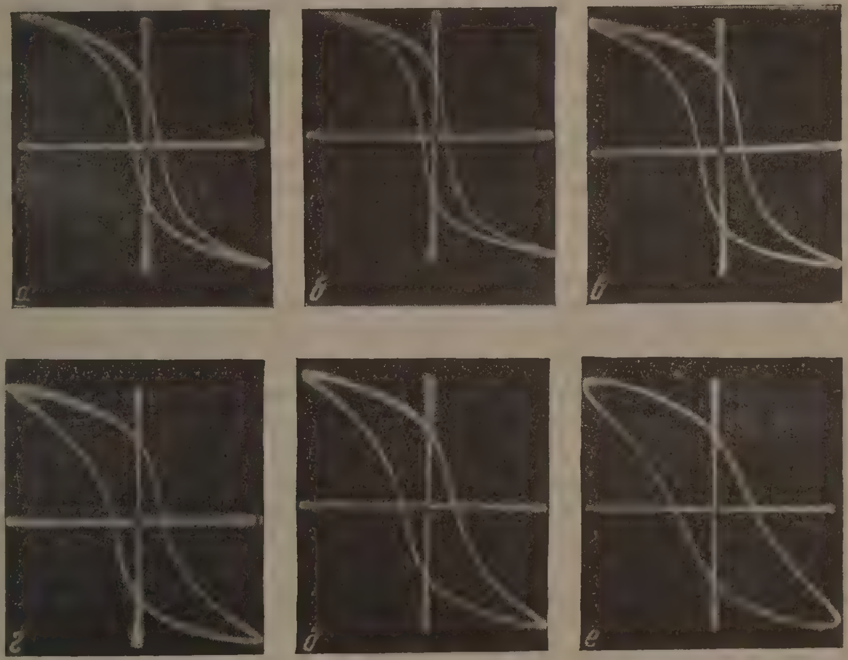


Рис. 7. Фотографии петель гистерезиса при комнатной температуре для образцов $BaTiO_3$ с различными добавками окиси хрома (в мол. %): *а* — 0; *б* — 0,1; *в* — 1,0; *г* — 2,0; *д* — 4,0; *е* — 8,0

В заключение приношу глубокую благодарность И. П. Козлобаеву за руководство работой.

Воронежский гос. университет

Литература

1. Meisinger J., Z. angew. Phys., 8, N 9, 422 (1956).
2. Вербицкая Т. Н., Физика диэлектриков (Тр. II Всесоюзной конференции по физике диэлектриков. М., 1958).— Изд. АН СССР, 1960.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. И. МОСКАЛЕВ и С. С. ОРДАНЬЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ОКИСЛОВ ХРОМА И ВИСМУТА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ

Целью настоящей работы было изыскание новых пьезоэлектрических материалов с повышенной температурной стабильностью параметров путем введения в титанат бария небольших добавок окислов висмута и хрома.

Для синтеза исследуемых составов использовались технические материалы, кроме окиси висмута и хрома, имевших марки хч и чда соответственно. Приготовление керамических образцов происходило по обычной технологии, причем предварительно проводился совместный обжиг, т. е. обжигались вместе исходные компоненты титаната бария и соответствующей малой добавки. Предварительный обжиг титаната бария с добавками окиси висмута и хрома происходил при $1220 \div 1340°$ в течение двух часов, окончательный — при $1280 \div 1340°$ с выдержкой $2 \div 3$ часа.

Все образцы имели практически нулевую открытую пористость. Применялась «горячая» поляризация в воздухе при температурах, близких к точке Кюри. В зависимости от составов постоянное электрическое поле напряженностью $8 \div 15$ kV см$^{-1}$ прикладывалось в течение $15 \div 60$ мин.

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь измерялись на мосте «Тесла» при $f = 1$ kHz и $E_{\sim} = 40$ V см$^{-1}$. Величина пьезомодуля определялась методом резонанса и антирезонанса. Для определения потерь в сильных полях образцы сошлифовывались с одной стороны до толщины 0,3 мм. Измерения выполнялись при частоте 10 kHz на мосте «Тесла» с использованием генератора ЗГ-10.

Чтобы свести к минимуму влияние нагревания образца, при измерениях применялось непрерывное воздушное охлаждение, и после каждого замера напряжение с образца на некоторое время снималось.

В таблице приведены результаты измерений для титаната бария с малыми добавками окиси хрома. (Добавка хрома вводилась в виде $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$ из предположения существования данного соединения по аналогии с $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$.)

Состав, вес. %	T_K, °C	ε в T_K	ε при 20 °C	Температура второго фазового перехода, °C	$d_{31} \cdot 10^6$ при 20 °C, ед. CGSE
$BaTiO_3$	120	8000	1550	15	1,9
99,4% $BaTiO_3$—0,6% $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$	120	8000	1100	10	1,3
98,3% $BaTiO_3$—1,7% $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$	125	6000	800	0	0,9
96,5% $BaTiO_3$—3,5% $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$	125	2200	450	—30	—

Как видно из таблицы, температура второго фазового перехода монотонно понижается; по-видимому, в данном случае происходит образование твердых растворов.

В работах [1, 2] исследованы диэлектрические свойства твердых растворов в системе титанат бария — титанат висмута. Наши результаты в основном совпадают с данными по диэлектрическим свойствам, приведенными в указанных статьях.

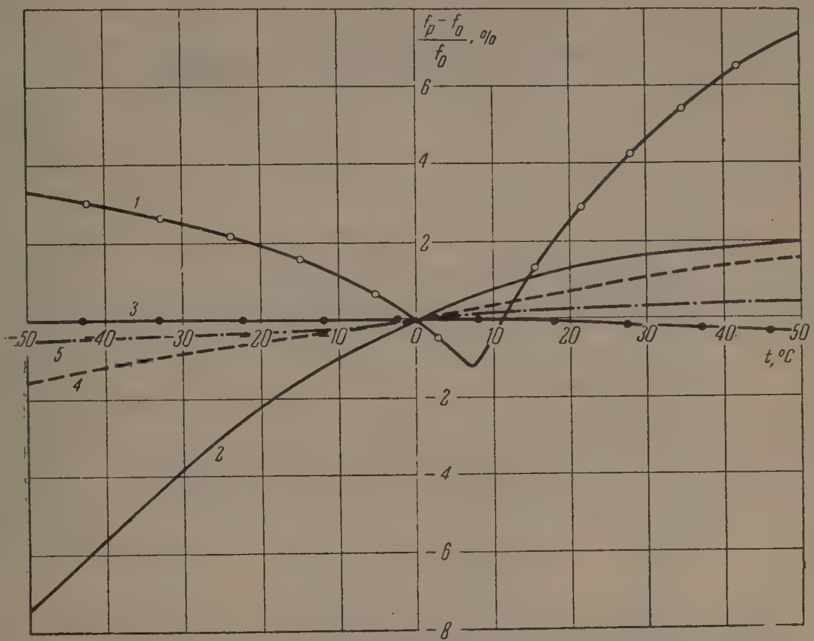


Рис. 1. Зависимость ухода резонансной частоты от температуры для образцов различных составов: *1* — $BaTiO_3$, *2* — 94% $BaTiO_3$+ 6% $CaTiO_3$, *3* — 95% $BaTiO_3$ + 5% $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$, *4* — 96,4% $BaTiO_3$ + + 0,6% $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$ + 3% $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$; *5* — 94,4% $BaTiO_3$ + 0,6% $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$+5% $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$

Исследование пьезоэлектрических свойств твердых растворов в системах $BaTiO_3$— $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ и $BaTiO_3$— $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ — $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$ в области малых концентраций титанатов висмута и хрома показало, что введение в титанат бария ионов висмута или одновременно висмута и хрома приводит к значительному улучшению температурной стабильности его параметров.

Для составов *

I. 95% $BaTiO_3$ — 5% $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$**,
II. 96,4% $BaTiO_3$ — 0,6% $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$ — 3% $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ и
III. 94,4% $BaTiO_3$ — 0,6% $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$ — 5% $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$

второй фазовый переход из хода кривых $\varepsilon = f(t)$ не обнаруживается до температуры — 80°. Величина диэлектрической проницаемости этих составов (~ 900) в интервале температур — 80 ÷ 50° изменяется весьма незначительно (на 5 ÷ 10%). Графики $\operatorname{tg} \delta = f(t)$ в слабых полях имеют вид почти прямых горизонтальных линий, проходящих на уровне ~ 3% от — 80 до + 100°.

На рис. 1 и 2 показаны зависимости пьезоэлектрических параметров от температуры для составов I, II, III, $BaTiO_3$ и твердого раствора 94% $BaTiO_3$—6% $CaTiO_3$. Составы I, II, и III обладают весьма незначительной

---

* Концентрации везде указаны в вес.%.

** Наши исследования показали, что практически нет разницы, вводить ли малые добавки окиси висмута в виде $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ или в виде $Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$.

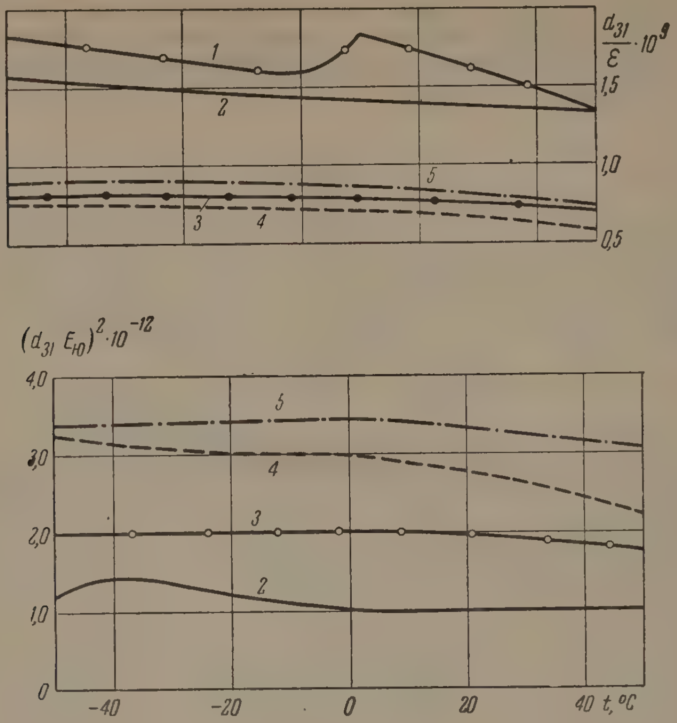


Рис. 2. Зависимость параметров $(d_{31} \cdot E_{Ю})^2$ и d_{31}/ε от температуры для образцов различных составов (обозначения те же, что на рис. 1)

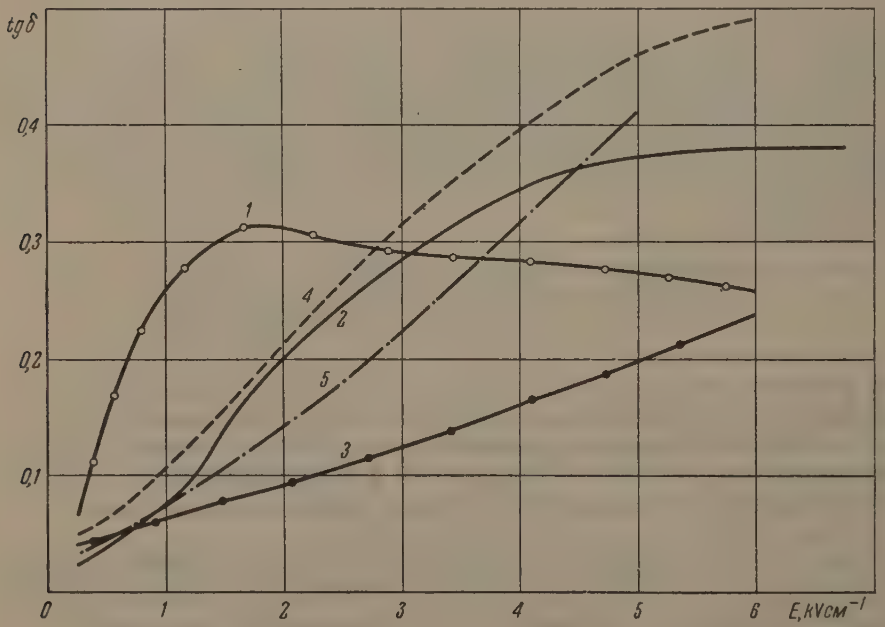


Рис. 3. Зависимость tg δ от напряженности переменного поля для образцов различных составов (обозначения те же, что на рис. 1)

зависимостью резонансной частоты от температуры. Ее уход в интервале температур ± 50° не превышает $3 \div 5\%$ для худшего из них (II), а у двух других составляет десятые доли процента (как у ниобатов). Недостатком данных составов является малая величина параметра d_{31}/ε (характеризующего чувствительность), что объясняется относительно низким значением пьезомодуля ($(0{,}7 \div 0{,}8) \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE). Значительным преимуществом этих составов перед стабилизированной керамикой 94% $BaTiO_3$ — 6% $CaTiO_3$ является повышенное значение параметра $(d_{31} \cdot E_{Ю})^2$, характеризующего удельную акустическую мощность, который в $2 \div 3$ раза больше, чем у керамики с кальцием, при сохранении такой же температурной стабильности. Большая величина параметра $(d_{31} \cdot E_{Ю})^2$ является следствием увеличения модуля Юнга при введении указанных добавок, вызывающих повышение кажущейся плотности керамики (с 5,5 г $см^{-3}$ для $BaTiO_3$ до 5,8 г $см^{-3}$).

Из сравнения зависимостей tg δ от напряженности переменного электрического поля (рис. 3) для $BaTiO_3$ и состава I, II и III следует, что введение малых добавок окиси висмута приводит к уменьшению потерь в сильных полях. Сравнивая кривые для составов I и III, можно заключить, что введение окиси хрома в малых количествах приводит к возрастанию потерь в сильных полях.

Испытание механических свойств образцов показало, что добавление окиси висмута к титанату бария приводит к увеличению механической прочности. Так, если для $BaTiO_3$ предел прочности при сжатии равен ~ 3000 кГ $см^{-2}$, то для состава I — ~ 5000 кГ $см^{-2}$; $\sigma_{изг}$ возрастает от 600 до 800 кГ $см^{-2}$.

Выводы

Проведенные исследования показывают, что при введении в титанат бария малых добавок окиси висмута (или окиси висмута и хрома одновременно) значительно улучшается температурная стабильность его параметров, особенно $f_{рез}$, ε и $(d_{31} \cdot E_{Ю})^2$. Величина последнего параметра, несмотря на уменьшение пьезомодуля, все же остается в $2 \div 3$ раза больше, чем для керамики с 6% $CaTiO_3$. Кроме того, введение в небольших количествах окиси висмута значительно уменьшает tg δ в сильных полях.

Таким образом, можно считать целесообразным применение изученных составов для изготовления электромеханических преобразователей, особенно работающих в режиме излучения, в тех случаях, когда требуется хорошая температурная стабильность пьезоэлектрических параметров.

Литература

1. Сканави Г. И., Ксендзов Я. М., Тригубенко В. А., Прохватилов В. Г., Ж. эксперим. и теор. физ., 33, 320 (1957).
2. Baldwin W. J., Ceramic Ind., 71, N 2, August, 88 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. А. ШУВАЛОВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИМПУЛЬСНОЙ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

В последнее время изучению процессов импульсной переполяризации сегнетоэлектриков уделяется большое внимание в связи с тем, что эти процессы лежат в основе ряда их возможных практических применений.

Ниже описываются некоторые экспериментально наблюдаемые особенности импульсной переполяризации кристаллов триглицинсульфата обычного (ТГС) и дейтерированного (ДТГС), не укладывающиеся в простейшую теоретическую схему [1] *. По-видимому, в той или иной степени эти явления будут иметь место и для других сегнетоэлектрических кристаллов.

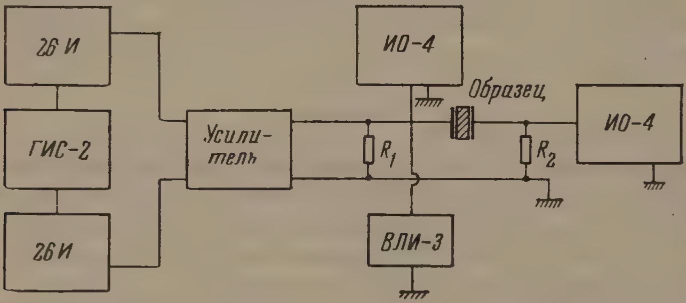


Рис. 1. Блок-схема установки для исследования импульсной переполяризации

Для измерений использовалась установка (рис. 1), позволяющая подавать на кристалл с выхода двухканального усилителя с малым выходным сопротивлением ($R_1 = 50\ \Omega$) периодические биполярные прямоугольные импульсы напряжения, вырабатываемые двумя генераторами 26И, независимо регулировать параметры импульсов и в широких пределах изменять расстояние между импульсами противоположной полярности (с помощью генератора ГИС-2, используемого в качестве длинной линии задержки). Подаваемое на кристалл напряжение измерялось пиковым вольтметром ВЛИ-3, а форма его контролировалась по осциллографу ИО-4; ток и время переполяризации измерялись по экрану второго осциллографа ИО-4, подключенного параллельно низкоомному сопротивлению считывания $R_2 (\sim 10 \div 70\ \Omega)$.

Измерения проводились на образцах в виде пластинок 1×1 см толщиной $0{,}15 \div 0{,}30$ мм, вырезанных из кристалла перпендикулярно его сегнетоэлектрической оси. На пластинки были нанесены напылением в вакууме серебряные электроды в виде перекрестия.

---

* Результаты измерения обычных переполяризационных зависимостей $i_{\text{макс}} = f_1(E, t)$ и $1 / \tau_{\text{макс}} = f_2(E, t)$ для кристаллов ТГС и ДТГС описаны в [2—4] ($i_{\text{макс}}$ — максимальный ток переключения, $\tau_{\text{макс}}$ — время нарастания импульса переключения).

I. Если при подаче на кристалл равноотстоящих биполярных импульсов напряжения токи и времена переполяризации, соответствующие импульсам разной полярности, одинаковы (при отсутствии униполярности у кристалла), то при подаче неравноотстоящих импульсов токи и времена переполяризации становятся заметно асимметричными [5]. При перемещении одной последовательности подаваемых импульсов относительно другой в какую-либо сторону из начального положения, соответствующего равноотстоящим импульсам, происходит убыстряющийся рост $i_{\text{макс}}$ и $1/\tau_{\text{макс}}$ для импульсов, расстояние перед которыми уменьшается, и замедляющийся спад $i_{\text{макс}}$ и $1/\tau_{\text{макс}}$ для импульсов, расстояние перед которыми растет. При перемещении той же последовательности импульсов из начального положения в другую сторону характер изменений $i_{\text{макс}}$ и $1/\tau_{\text{макс}}$ не меняется — получается симметричная картина.

Описанное явление показывает, что в промежутках между импульсами противоположной полярности происходят процессы, связанные, по-видимому, с изменением условий образования зародышей и подвижности доменных стенок, замедляющие последующую переполяризацию и явственно выступающие лишь при значительном различии интервалов между импульсами.

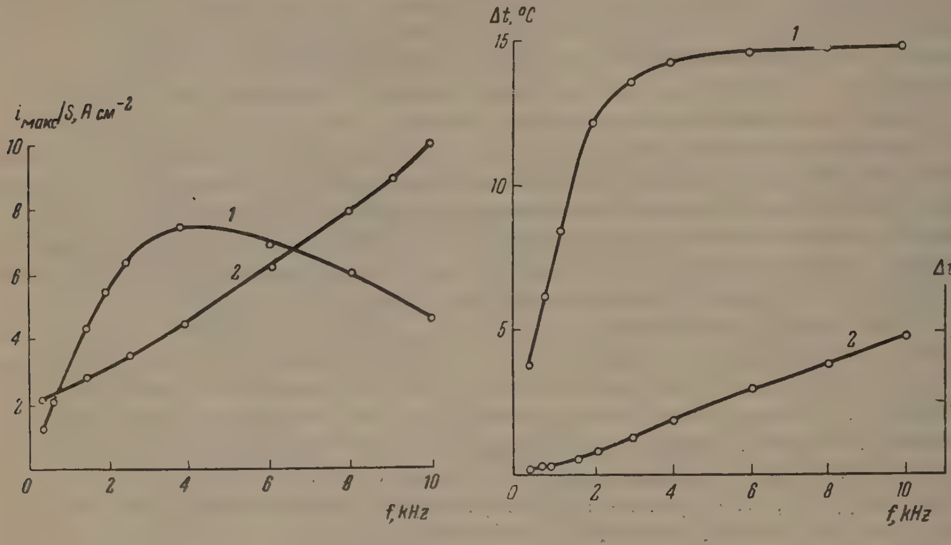
II. Согласно простейшей теории и экспериментальным данным Пульвари и Кюблера [1,6] зависимости $i_{\text{макс}}/S = f_1(E)$ (S — площадь электродов) и $1/\tau_{\text{макс}} = f_2(E)$ для кристаллов ТГС и ДТГС (как и для других сегнетоэлектриков) при соответствующем выборе масштаба совпадают друг с другом. Однако наши измерения [3, 4] на импульсах длительностью меньше 20 мксек, проведенные при различных температурах, показывают, что с ростом поля кривая $i_{\text{макс}}/S = f_1(E)$ отклоняется вверх от кривой $1/\tau_{\text{макс}} = f_2(E)$, что приводит к кажущемуся возрастанию значения спонтанной поляризации, рассчитываемой по формуле $P_s = 0{,}825\, i_{\text{макс}}\tau_{\text{макс}}/S$ [1].

Такое расхождение кривых $i_{\text{макс}}/S = f_1(E)$ и $1/\tau_{\text{макс}} = f_2(E)$, по-видимому, может быть объяснено, с одной стороны, неполной переполяризацией междуэлектродного объема при слабых полях и увеличением переполяризующегося объема с ростом поля. С другой стороны, расхождение кривых может быть вызвано изменением с ростом поля соотношения между $\tau_{\text{макс}}$ и τ_s — полным временем переключения, т. е. изменением формы импульса переключения (кривой $i = f(t)$, которая в теории [1] предполагается постоянной). Оказывается, что отношение $\tau_{\text{макс}}/\tau_s$ действительно возрастает с ростом поля, что связано, видимо, с изменением соотношения между процессами образования зародышей и прорастания доменов [7]. При этом произведение $i_{\text{макс}}\tau_s$ все же возрастает с ростом поля, хотя и в меньшей степени, чем $i_{\text{макс}}\tau_{\text{макс}}$. Таким образом, расхождение кривых объясняется, очевидно, обеими причинами.

Отметим также, что кривые $1/\tau_{\text{макс}} = f_1(E)$ и $1/\tau_s = f_2(E)$, построенные в соответственном масштабе, тоже будут расходиться: первая кривая при увеличении поля будет отклоняться вверх от второй, т. е. равенство $\tau_s = k\tau_{\text{макс}}$, где k — константа, равная $2{,}6 \div 2{,}7$ (как положено в [1,6]), не выполняется. При измерениях в полях до 6 kV см$^{-1}$ k меняется от 4,5 до 2,6, причем в полях, меньших 5 kV см$^{-1}$, $k > 3$.

III. Ввиду гистерезисного характера зависимости P_s от E у сегнетоэлектриков, процесс их переполяризации неизбежно сопровождается существенным выделением тепла, а следовательно, нагреванием образца. В режиме периодической импульсной переполяризации в образце за несколько секунд устанавливается из-за инерционности тепловых процессов некоторое стационарное распределение температур. При этом мощность теплового источника, которым является переполяризующийся объем и, следовательно, повышение температуры не зависят от расстояния между импульсами противоположной полярности и от длительности импульсов Δt при $\Delta t > \tau_s$ и в грубом приближении пропорциональны частоте повторения импульсов и напряженности поля в импульсе.

Это явление нагрева в той или иной степени изменяет зависимости характеристик переполяризации от поля и частоты, вызывая увеличение значений $i_{\text{макс}}$ и $1/\tau_{\text{макс}}\,(1/\tau_s)$, и с ростом частоты (или поля) приводит к перегреву кристалла и резкому изменению характера этих зависимостей. Так, монотонно возрастающая кривая зависимости $i_{\text{макс}}$ от частоты f (или поля) при некотором значении частоты (или поля), зависящем от начальной температуры и геометрии межэлектродного объема, начинает резко уменьшать свой наклон, а затем даже снижаться к оси абсцисс; при тех же условиях образец с существенно меньшим межэлектродным объемом продолжает показывать монотонное возрастание $i_{\text{макс}}$ (рис. 2, *а*).



а *б*

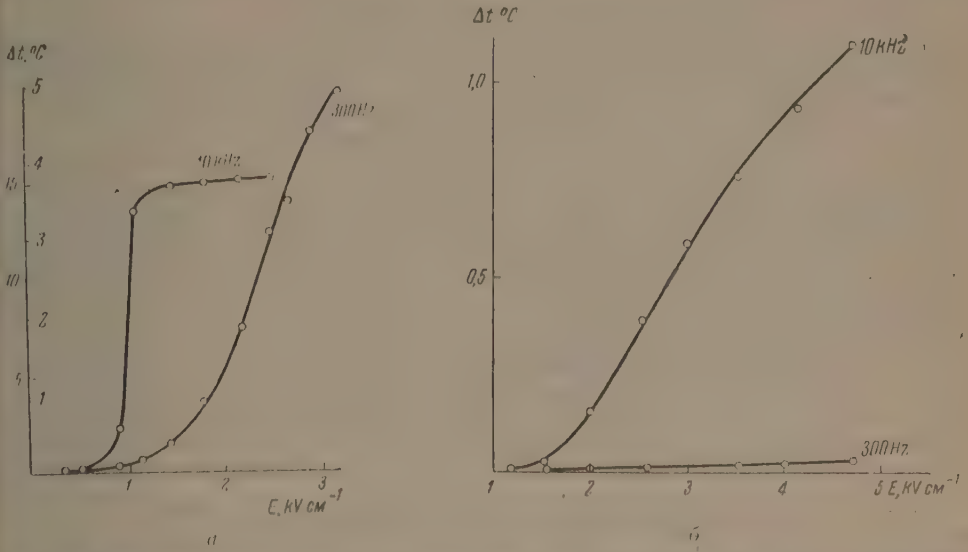
Рис. 2. Зависимость плотности тока $i_{\text{макс}}/S$ и нагревания Δt (исходная $t = 20°$) от частоты повторения импульсов для образцов ТГС с разной величиной межэлектродного объема: *1* — 2,1× 2,1 × 0,28 мм; *2* — 0,5 × 0,4 × 0,19 мм

То, что такое резкое изменение характера зависимости $i_{\text{макс}} = \varphi_1(f)$ определяется нагревом, подтверждается следующим простым экспериментом. Если вплотную к центру перекрестия электродов поднести один конец дифференциальной термопары, а другой ее конец поместить в том же термостатируемом объеме в стороне от образца, то первоначально отсутствующая и устанавливающаяся при переключении разность температур Δt, регистрируемая термопарой, будет служить в условном масштабе мерой разогрева образца *. Снятая таким способом кривая $\Delta t = \varphi_2(f)$ при изменении характера кривой $i_{\text{макс}} = \varphi_1(f)$ также резко изменяет свой ход и стремится к насыщению (рис. 2, *б*). Таким образом, особенности кривых на рис. 2 можно объяснить тем, что при этом происходит перегрев переключающегося объема и начинаются распад поляризации и уменьшение тока переполяризации, а это в свою очередь приводит к уменьшению перегрева и частичному восстановлению переполяризации; в итоге устанавливается некоторое медленно изменяющееся динамическое равновесие, кривая $\Delta t = \varphi_2(f)$ идет почти параллельно оси абсцисс, а кривая $i_{\text{макс}} = \varphi_1(f)$ проходит через максимум и медленно спадает. Аналогично объясняется и изменение характера кривых $i_{\text{макс}} = f_1(E)$ и $\Delta t = f_2(E)$ (рис. 3, *а*).

---

* При подготовке доклада к печати нам стала известна работа Кэмпбелла [8], в которой для несколько иных целей был применен аналогичный способ оценки разогрева монокристалла титаната бария.

Точный расчет нагрева образца требует довольно сложного учета баланса тепла, выделяющегося в переполяризующемся объеме, и тепла, идущего на нагрев этого объема и передающегося за счет теплопроводности через боковые стенки переполяризующегося объема остальной части кристалла и через торцевые стенки в воздух и вдоль электродов. Обычно принимают во внимание зависимость нагрева образца лишь от величины переполяризующегося объема *. Однако легко видеть, что и при неизменности величины переполяризующегося объема можно даже практически значительно уменьшить нагрев путем увеличения его поверхности, а следовательно, увеличения переноса тепла от теплового источника. Если потоки тепла через боковые и торцевые поверхности переполяризующегося объема существенно различны (за счет неодинаковых его линейных размеров или за счет различия коэффициентов теплопроводности, т. е. плотности потока), то изменение переполяризующегося объема путем изменения того или иного его линейного размера будет в различной степени сказываться на нагреве. Так, например, очевидно, что когда переносом тепла через боковые поверхности переполяризующегося объема можно пренебречь (сегнетоэлектрическая пленка), то в грубом приближении нагрев не должен зависеть от размеров электродов.



а

б

Рис. 3. Нагревание образцов ТГС на разных частотах в зависимости от поля. Размеры межэлектродного объема: *а* — 2,1 × 2,1 × 0,28 мм; *б* — 0,5 × 0,4 × 0,19 мм. Исходная температура 20°

Однако при всестороннем уменьшении переполяризующегося объема нагрев всегда уменьшается, так как выделяющееся и идущее на нагрев тепло уменьшаются как l^3, а поток тепла уменьшается как l^2. Типичный пример показан на рис. 3, из которого хорошо видно, что кристалл с размерами межэлектродного объема 2,1 × 2,0 × 0,28 мм при частоте повторения импульсов 10 kHz перегревается уже сразу после начала переключения; кристалл же с размерами переключающегося объема 0,5 × 0,4 × × 0,19 мм, по-видимому, может переключаться до частот повторения, по крайней мере, 50 ÷ 100 kHz, а при полях до 5 kV см$^{-1}$ и частотах до 10 kHz нагрев его незначителен. Частоту повторения импульсов (или амплитуды поля), при которой $i_{\text{макс}}$ и $1/\tau_{\text{макс}}$ практически перестают расти, приближаясь к максимальным значениям, можно считать предельно допустимыми для практической работы кристалла.

---

* См., например, [8].

Естественно, что у пластинок с матрицированными электродами явление нагрева будет сказываться еще сильнее и еще более необходимо при высоких частотах повторения переходить к малым площадям электродов и уменьшать толщину пластинок.

Здесь уместно заметить, что обычно наблюдаемый рост $i_{\text{макс}}$ и $1/\tau_{\text{макс}}$ с частотой повторения импульсов, по-видимому, нельзя целиком объяснить нагревом межэлектродного объема, а следует допустить влияние возможного уменьшения переполяризующегося объема и изменения расстояния между противоположными импульсами.

IV. Коротко упомянем некоторые другие явления, наблюдающиеся при импульсной переполяризации, которые частично можно объяснить нагревом и изменениями в условиях зарождения доменов и в подвижности их стенок, происходящими в промежутках между импульсами.

1. При подаче на кристалл периодических биполярных импульсов напряжения переполяризация устанавливается не сразу, а $i_{\text{макс}}$ и $1/\tau_s$ постепенно нарастают до предельного стационарного значения и после остаются неизменными даже при непрерывной переполяризации в течение $5 \div 8$ час. Время такой «раскачки» зависит от частоты амплитуды импульсов и предшествующей тренировки. При большой амплитуде (или малом объеме) стационарная картина устанавливается за доли секунды.

2. Пороговое поле, определяемое как поле начала переключения при увеличении амплитуды импульсов, оказывается больше порогового поля, определяемого как поле срыва переключения при уменьшении амплитуды импульсов. Различие это может быть весьма заметным ($200 \div 500$ V см$^{-1}$).

3. Пороговое поле (поле начала переключения) у кристалла, подвергавшегося периодической импульсной переполяризации, после его отдыха возрастает.

4. При переполяризации одиночными импульсами пороговое поле существенно выше, а кривые $i_{\text{макс}}/S = f_1(E)$ и $1/\tau_{\text{макс}} = f_2(E)$ лежат значительно ниже, чем в случае переполяризации периодически повторяющимися импульсами.

Все описанные выше явления существенно усложняют расчет переполяризационных характеристик кристаллов ТГС и ДТГС и затрудняют возможности их практического использования в переключающих схемах; поэтому, по-видимому, целесообразно подвергнуть эти явления детальному изучению.

В заключение автор выражает благодарность В. А. Плужникову за помощь в проведении экспериментов и И. С. Желудеву за плодотворную дискуссию.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Литература

1. Pulvari C., Kuebler W., J. Appl. Phys., 29, N 9, 63 (1958).
2. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Шувалов Л. А., Юрин В. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 24, № 10, 203 (1960).
3. Шувалов Л. А., Кристаллография, 5, вып. 3, 409 (1960).
4. Желудев И. С., Доклад на III Совещании по сегнетоэлектричеству, 1960.
5. Шувалов Л. А., Кристаллография, 5, вып. 2, 282 (1960).
6. Pulvari C., Kuebler W., J. Appl. Phys., 29, N 12, 1742 (1958).
7. Fatuzzo E., Merz W., Angew. Chemie, 7, № 2, 76 (1959).
8. Campbell D. S., J. Electronics Control., 13, № 3, 335 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. И. МАМОНОВ и И. С. ЖЕЛУДЕВ

НЕКОТОРЫЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И ФЕРРОМАГНИТНЫХ ТОРОИДОВ С ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПЕТЛЕЙ ГИСТЕРЕЗИСА

Сегнетоэлектрические и ферромагнитные материалы, имеющие гистерезисные зависимости индукции от прилагаемых полей, обладают рядом формально сходных свойств: гистерезис, переключательные характеристики, наличие спонтанных поляризаций и намагниченности, ход зависимостей этих величин от температуры и др. Вместе с тем, вследствие принципиально разной природы сегнетоэлектричества и магнетизма эти явления существенно отличаются друг от друга.

В данной статье рассматривается качественная картина некоторых процессов в сегнетоэлектрических и ферритовых материалах, имеющих практическое значение с точки зрения их применений в переключательных цепях.

Переключательные характеристики

В основе использования сегнетоэлектрических и ферромагнитных материалов в переключательных цепях лежит явление гистерезиса [1—4]. На рис. 1 приведена осциллограмма петли гистерезиса с метками времени, распределение которых на различных участках петли позволяет оценить скорость переброса состояния поляризации или намагничивания из одного состояния насыщения в другое [3]. При подаче постоянных полей, имеющих достаточную величину, сегнетоэлектрические (ферромагнитные) элементы будут заполяризованы (намагничены) до насыщения в направлении приложенного поля, причем после отключения источника поля эти элементы будут продолжать сохранять остаточную поляризацию (намагниченность) соответствующего знака даже при коротком замыкании электродов управляющих цепей. Это явление и применяется для хранения дискретной информации в двоичной форме. Одно из состояний принимается за 0, другое — за 1.

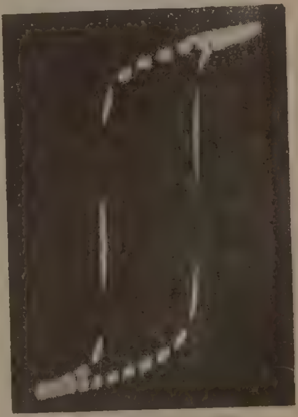


Рис. 1. Осциллограмма гистерезисной петли с метками времени, типичная для сегнетоэлектрических и ферромагнитных элементов, применяемых в переключательных цепях (напряженность приложенного синусоидального поля примерно в два раза больше коэрцитивного)

Скорость переключения определяется временем перехода процессов поляризации (намагничивания) по вертикальным участкам петли. Существенно заметить, что на указанных участках, где переход носит «курковый характер», длительность процесса во много раз короче, чем на горизонтальных частях петли.

Для одного из важнейших применений сегнетоэлектриков и ферромагнетиков в технике (хранение дискретной информации) скорость переключения играет очень большую роль. Принцип управления переключениями сегнетоэлектрических и ферромагнитных элементов здесь является импульсным. Формы сигналов переключения этих элементов оказываются аналогичными друг другу (рис. 2). Измерение длительностей переключений обычно производится с помощью осциллографа (рис. 2, *а*), причем значение времени переключения $\tau_п$ отсчитывается на уровне 10% от максимальной величины сигнала (рис. 2, *б*). Ширина импульсов, управляющих переключениями, берется несколько большей значения $\tau_п$, с тем чтобы при данной величине поля время действия управляющего импульса было достаточным для практически полного переключения элемента. Первоначальный выброс сигнала (рис. 2) обусловлен фронтом управляющего импульса, а не процессом переключения. Сигнал, соответствующий режиму непереключения, когда управляющий импульс имеет ту же полярность, что и предшествующий, оказывается значительно короче сигнала переключения (рис. 2, *б*; пунктир) и меньше по площади. Размах этого импульса, являющегося помехой, пропорционален наклону (dP/dt или dB/dt) участков петли. Обусловливая существенно меньшую постоянную времени цепи на этих режимах, сегнетоэлектрический и ферромагнитный элементы действуют таким образом, что имеет место дифференцирование управляющих импульсов. Следовательно, размах помехи будет увеличиваться с уменьшением длительности нарастания (спада) управляющих импульсов. Кроме того, как полезный сигнал, так и помеха пропорциональны площади S электродов сегнетоэлектрического конденсатора и поперечного сечения ферромагнитного тороида.

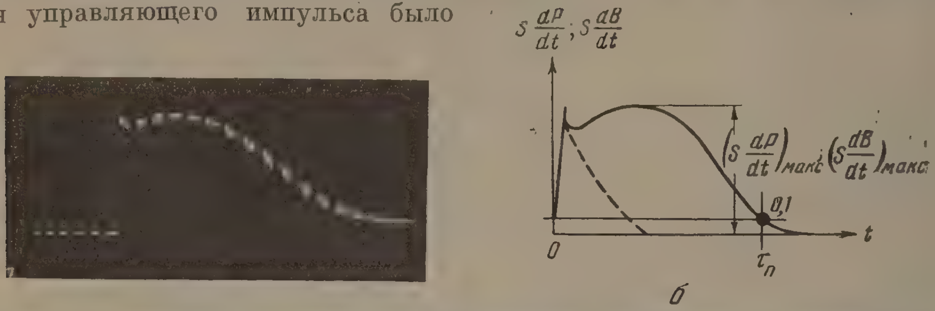


Рис. 2. Форма сигналов, возникающих вследствие импульсного переключения в цепях сегнетоэлектрических и ферромагнитных элементов (при полях, примерно соответствующих режиму предельного цикла)

Характер зависимости времени переключения от напряженности приложенного поля также сходен для обоих элементов. На рис. 3 представлены кривые зависимостей прямого ($\tau_п$) и обратного ($1/\tau_п$) времени переключения от величины полей E и H.

При низких полях, величины которых недостаточны для переключения по предельному циклу (приблизительно равных или меньших, чем значения коэрцитивных полей), график $1/\tau_п = \varphi(E)$ или $\varphi(H)$ имеет нелинейный характер. Для полей, превышающих значение E_0 (или H_0) (которое для случая сегнетоэлектриков названо «граничным» [1], а для случая магнитных сред — «пороговым» [2]), скорость переключения $1/\tau_п$ в зависимости от величины поля изменяется линейно и может быть представлена соотношениями:

$$1/\tau_п = \mu_п(E - E_0) \qquad (1)$$

для сегнетоэлектриков [1] и

$$1/\tau_п = \frac{1}{S_п}(H - H_0) \qquad (2)$$

для ферромагнитных элементов; здесь $\mu_п$ — коэффициент подвижности доменов и $S_п$ — коэффициент переключения. Оба коэффициента зависят от физической природы рассматриваемых материалов, а также от состава и структуры образцов конкретного типа.

Интересно подчеркнуть, что с увеличением постоянных времени в цепях с переключаемыми сегнетоэлектрическими и магнитными элементами скорость переключения падает (наклон кривой $1/\tau_п$ увеличивается). Точка A на рис. 3 соответствует напряженности поля, ниже которой переключения не происходит. Можно предполагать, что нелинейный участок кривой $1/\tau_п = f(H)$ обусловлен неравномерным распределением управляющего поля в магнитной среде: ближние, внутренние слои тороида находятся в условиях большего поля и переключаются раньше от меньших импульсов. Кроме того, для различных компонентов магнитной индукции скорости переключения могут оказаться для данного поля не одинаковыми.

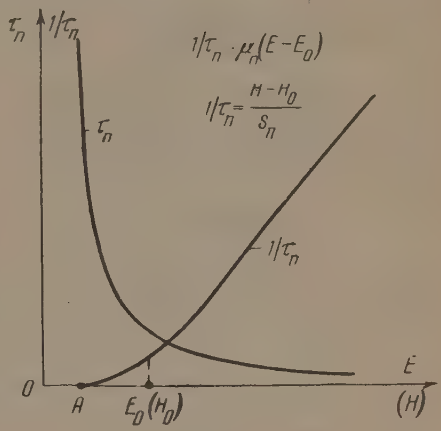


Рис. 3. Характер зависимостей прямого и обратного времени переключения от приложенных полей для сегнетоэлектриков и ферромагнитных сред с прямоугольной петлей гистерезиса

Наряду с этим возможны и иные толкования, опирающиеся на представления о доменных процессах. Участок O — A кривой $1/\tau_п = f(E)$ для сегнетоэлектриков практически можно относить к режимам, при которых приложенное поле не вызывает переключений. Нелинейная часть может быть связана также с наличием неодинаковых по скородействию компонентов поляризации. На этом участке играют основную роль процессы зарождения доменов, тогда как на линейном — процессы прорастания их в направлении поля через сегнетоэлектрический элемент. Скорости прорастания доменов могут сопоставляться со скоростью распространения звука в данной среде.

На основании этого, очевидно, также может производиться количественная оценка скорости переключений.

Существует точка зрения, согласно которой для отдельных сегнетоэлектриков (титанат бария) нет такой малой величины поля, ниже которой отсутствовало хотя бы медленное переключение поляризации [1]. Для применений сегнетоэлектриков (так же как и ферромагнитных элементов) в переключательных цепях это обстоятельство нежелательно; требуется достаточно жесткое разделение областей пороговых полей переключения и непереключения.

Из графиков, приведенных на рис. 3, видно, что с повышением управляющего поля время переключения уменьшается. Казалось бы, при помощи этого приема можно установить предельно возможную высокую частоту переключений (из расчета $f_{макс} = \frac{1}{2\tau_{мин}}$).

Однако такие частоты в большинстве случаев оказываются недостижимыми из-за того, что вследствие разогрева (за счет потерь) переключательные параметры недопустимо ухудшаются, ограничивая предельную частоту переключений.

Материал	P_0, мкк см$^{-2}$	B_0, kGs	$E_К$, kV см$^{-1}$	$H_К$, Oe	$W_{уд}\cdot 10^{-3}$, дж см$^{-3}$ на одно переключение	Объем, 10^{-3} см^3	Линейные размеры, мм	Внешний диаметр, см [5,6]	Внутренний диаметр, см [5, 6]	Высота, см [5, 6]	$W_{абс}\cdot 10^{-6}$, Wсек на 1 переключение	$T_К$, °C	$\mu_п\cdot 10^{-3}$ при 20°, V^{-1} сек$^{-1}$ (рассчит. по методу [11])	$S_п\cdot 10^{-6}$ при 20°, Oe сек
Титанат бария	26		0,75		39	1,2	0,2×0,2×0,3				0,47	120	~0,6	
Триглицинсульфат	2,3		0,22		1,0	1,2	0,2×0,2×0,3				0,01	~47 (для ДТГС 60)	~0,3	
Гуанидиналюминийсульфат гексагидрат	0,35		1,0÷3,0		0,7÷2,1	1,2	0,2×0,2×0,3				0,008÷0,03	(300)		
Ферритовые тороиды К-28		2,6		1,5	0,06	650		2,1	3,0	0,9	0,39	290		0,66
Ферритовые тороиды ВТ-2		2,6		0,8	0,03	2200		3,1	2,0	1,3	0,66	275		0,71
Ферритовые тороиды ВТ-5		2,7		0,15	0,006	1570		3,0	2,0	1,0	0,1	240		0,65
Перминвар (ленточный тороид)		10		0,3	0,05							500		

Потери

Вредное влияние разогрева за счет потерь и по другим причинам при прочих равных условиях раньше сказывается для веществ с малой температурой Кюри. На практике (например, в устройствах хранения информации на ферритах) в большинстве случаев необходим принудительный теплоотвод. Отметим, что при допущении одинаковой теплопроводности условия теплоотдачи для сегнетоэлектриков лучше (через контактирующие металлические электроды), чем для ферритов. Наибольшую долю из различных видов потерь составляют гистерезисные, количественно определяемые площадями петель. Кроме того, сегнетоэлектрики имеют составляющие потерь, обусловленных проводимостью, пьезоэффектом и электрострикцией, а ферромагнитные элементы — потери на вихревые токи и магнитострикцию. Часть потерь падает на долю релаксационных процессов. Оценка величины потерь, степени их взаимной связи и влияния на механизм переключения представляет большой практический интерес.

Некоторые параметры и приблизительные величины удельных и абсолютных гистерезисных потерь ряда сегнетоэлектриков и ферромагнитных тороидов в расчете на одно переключение приведены в таблице *. Удельные потери для сегнетоэлектриков ($W_{\text{уд}} \approx 2P_0\ E_{\text{к}}$) и для магнитных ($W_{\text{уд}} \approx \frac{1}{2\pi}\ B_0\ H_{\text{к}}$) даны в джоулях на кубический сантиметр.

В настоящее время разрабатываются вопросы получения и использования пленочных структур, где абсолютные потери были бы настолько малы, чтобы позволить работать с более высокими частотами переключений. Удельные потери магнитных тороидов (см. таблицу) меньше, чем сегнетоэлектриков. Однако сегнетоэлектрические элементы легко могут быть изготовлены во много раз меньшими по размерам, чем тороиды [4], так что абсолютные потери оказываются ниже потерь в тороидах. С другой стороны, перечисленные в таблице ферромагнитные материалы имеют более высокие температуры Кюри, чем сегнетоэлектрики. Сегнетоэлектрические элементы требуют значительно меньших мощностей для управления, чем магнитные, при уровне снимаемого сигнала, в несколько раз более высоком.

Механизм переключательного действия и связанные с ним явления для сегнетоэлектриков менее изучены, чем для ферромагнитных материалов. Недостаточно разработана и технология получения сегнетоэлектриков с заданными специальными характеристиками. Это является одной из причин сравнительно медленного внедрения сегнетоэлектрических сред в технику переключательных цепей, несмотря на ряд больших преимуществ по сравнению с ферритовыми тороидами. Существенное значение имеет поиск сегнетоэлектрических кристаллов с достаточно высокой температурой Кюри, переключательные свойства которых заметно не изменялись бы в широком диапазоне изменения условий применения (частоты, температуры и т. п.). Представляет интерес выяснение происхождения отдельных недостатков некоторых сегнетоэлектриков (например, время так называемого «врабатывания» — установления предельного цикла переключений).

**Институт кристаллографии
Академии наук СССР**

Литература

1. Merz W. J., J. Appl. Phys., **27**, N 8, 938 (1956).
2. Brown D. R. a. oth., J. AIEE, 631, january (1955).
3. Мамонов Е. И., Авторское свидетельство № 124029 от 12 ноября 1957 г.
4. Мамонов Е. И., Желудев И. С., Доклад на Всесоюзном совещании по вычислительной математике и технике, МГУ, 16—21 ноября 1959 г.

---

* Для частот 50 ÷ 100 Hz.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. И. МАМОНОВ

ПРИНЦИПЫ И ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТРИЦ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ В МАТЕМАТИЧЕСКИХ МАШИНАХ И УСТАНОВКАХ ДИСКРЕТНОГО ДЕЙСТВИЯ

Сегнетоэлектрические матрицы могут изготовляться или из сплошных пластин с ортогональными полосками электродов на их противоположных сторонах, или из отдельных элементарных сегнетоэлектрических конденсаторов. С точки зрения удобства монтажа и применения приемов автоматизации сборки на основе техники печатных схем, позволяющей обеспечивать миниатюризацию цепей, следует считать более перспективными матрицы на сплошных пластинах (рис. 1). Электроды на пластинах наносятся при помощи вакуумного испарения металла через трафареты, изготовленные из металлической фольги методом фотохимического травления. Выводы с матричных пластин выполняются беспаечным способом (проводящим клеем: полимер — металлический порошок — растворитель). Основные параметры пластинки и трафарета выбираются так, чтобы ширина просечки трафарета (и, следовательно, ширина полоски электрода на матричной пластинке) была больше толщины пластинки. Это условие позволяет уменьшить краевые эффекты элементарных конденсаторов, образуемых перекрестиями ортогональных электродов. В экспериментальных исследованиях [1] использовались матрицы (рис. 1) емкостью хранения информации от 81 до 1024 двоичных разрядов на сегнетоэлектрических пластинках формата 10 × 10 и 20 × 20 мм, изготовленных из монокристаллов триглицинсульфата *.

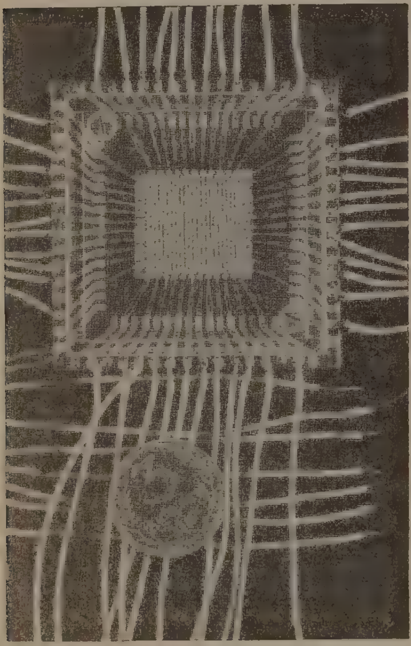


Рис. 1. Экспериментальная сегнетоэлектрическая матрица

Хранение информации на сегнетоэлектриках основывается на гистерезисной зависимости их поляризации (или связанного заряда) от прилагаемого электрического поля; при этом одно из состояний остаточной поляризации принимается за код 0, другое — за код 1. Управление хранением информации (запись, считывание и восстановление информации после считывания) осуществляется импульсами. Во всех типах схем запись и восстановление информации производятся по способу сложения электрических полей, подаваемых на пары взаимно ортогональных электродов. Суммарная величина поля E_m (например, $\pm\frac{1}{k}E_m$ и $\pm\left(1-\frac{1}{k}\right)E_m$,

---

* Изготовлялись также матрицы 40 × 40 мм из монокристаллов триглицинсульфата.

где обычно $3 \geqslant k > 1$) должна быть достаточной для переключения поляризации соответствующего сегнетоэлектрического элемента матрицы по предельному циклу. В связи с тем, что накопленный в сегнетоэлектрическом элементе заряд является связанным и во внешней цепи в статике не обнаруживается, восприятие и распознавание информации при считывании может производиться в процессе импульсного переключения в большинстве случаев с утратой хранящейся информации. В процессе считывания (рис. 2) переключаются лишь элементы, где хранятся коды 1 (рис. 2, *б*), а с непереключаемых ячеек с кодом 0 поступают более короткие импульсы (рис. 2, *в*), обусловленные дифференцированием через геометрическую (статическую) емкость перекрестия [2, 3]. Это обстоятельство позволяет повысить отношение полезного сигнала и помехи [1, 4] за счет стробирования с временно́й задержкой (рис. 2, *г*).

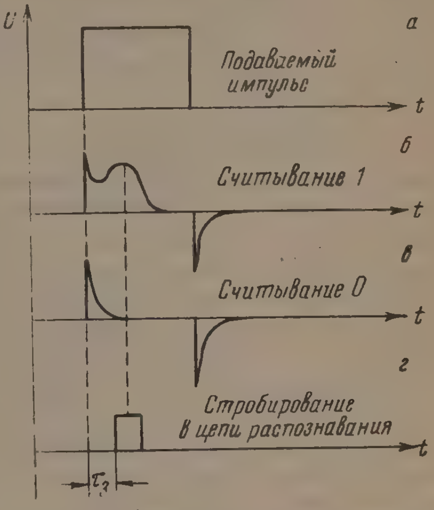


Рис. 2. Временна́я диаграмма считывания и распознавания хранящейся информации

Для систем двумерного хранения информации наиболее подходящими следует считать принципы построения устройств, заключающиеся в том, что этап параллельного считывания может производиться при помощи подачи импульса произвольно большой напряженности на один матричный электрод, вдоль которого располагаются все разряды слова [1, 4].

Трехмерные системы, позволяющие иметь более высокую емкость хранения информации, могут базироваться на двух принципах. 1. Использование основы двумерного варианта, где каждый разряд данного слова записывается на перекрестиях вдоль одного матричного электрода, а отдельные группы слов — по разным матрицам, входящим в трехмерную систему; третьей координатой в данном случае служат номера матриц. 2. Чисто трехмерный вариант, когда каждый разряд любого слова располагается в различных матрицах.

При использовании первого принципа обеспечиваются более высокие надежность и быстродействие [1, 5], легкость настройки режимов с учетом разброса свойств отдельных матриц и элементов-перекрестий на них. Наличие сигналов с частично возбужденных (не избранных адресом) перекрестий во втором случае может существенно ухудшить отношение сигнал — помеха при считывании, являясь серьезным ограничением предельной емкости хранения информации *. Для квадратных матриц с $n \times n$ электродами паразитный сигнал в лучшем случае пропорционален $C_0(n-1)$, где C_0 — геометрическая емкость перекрестия [2].

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Литература

1. Мамонов Е. И., Желудев И. С., Доклад на Всесоюзном совещании по вычислительной технике и математике, МГУ, ноябрь, 1959.
2. Pulvary C., Trans. JRE, v. CT-3, № 1, 3, 1956.
3. Мамонов Е. И., Доклад на II Конференции по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1957.
4. Мамонов Е. И., Ковальский Ю. М., см. настоящий номер журнала, стр. 1428.
5. Мамонов Е. И., Желудев И. С., см. настоящий номер журнала, стр. 1421.

---

* Несмотря на применение приемов групповой компенсации помехи, которые удобны при трансформаторном восприятии информации.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. И. МАМОНОВ и Ю. М. КОВАЛЬСКИЙ

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ УЗЛЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ ЗАПИСЬЮ, СЧИТЫВАНИЕМ И ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИНФОРМАЦИИ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ

В наиболее простом методе записи и считывания информации для матричных конструкций сегнетоэлектрических устройств хранения информации используется переключение поляризации сегнетоэлектрика. На этом методе основано действие двумерного варианта устройства хранения информации [1] на сегнетоэлектрической матрице, управление которым описывается ниже (рис. 1). Все разряды каждого слова информации (кода числа или команды) располагаются на перекрестках вдоль одного горизонтального электрода. Одноименные разряды располагаются на вертикальных электродах. Код адреса слова через логические схемы $И_1$ подается на адресный регистр, состоящий из триггерных ячеек. Соответственно с этим кодом в адресном регистре возбуждается одна из шин селектирующего адресного дешифратора, и по потенциальному входу (с гальванической связью) открывается одна из логических схем $И_2$ или $И_3$. Вслед за этим может производиться этап записи или считывания информации согласно сигналам программного управления.

Запись осуществляется подачей на обкладки сегнетоэлектрического конденсатора импульсов разных полярностей, амплитуда каждого из которых равна, например, $\frac{E_m}{2}$ (E_m— поле насыщения). Импульс записи пройдет через одну схему $И_3$ соответственно заданному коду адреса и через схемы $И_4$, открываемые через потенциальные входы напряжениями с единичных выходов триггеров приемного регистра числа, если соответствующий разряд приемного регистра числа находится в положении 1. На выходах этих схем $И_3$ и $И_4$ будут импульсы разной полярности; амплитуда каждого может устанавливаться равной $E_{m/2}$. Полярность импульсов выбирается такой, что полярность напряжения на запоминающей ячейке обратна полярности напряжения при считывании. Те перекрестия, к обеим обкладкам которых будут приложены импульсы записи (как от $И_3$, так и от $И_4$), переключатся в положение 1, остальные же останутся в положении 0.

Импульс считывания, поданный на схемы $И_2$, пройдет только через одну из них, выбранную соответственно коду адреса (на горизонтальный электрод матрицы). Его амплитуда больше напряжения переключения сегнетоэлектрика. Все перекрестия на этом электроде, находившиеся в положении 1, переключатся в нулевое положение. Сигнал переключения через усилители восприятия информации *УВ* будет подан на вход схемы $И_5$, на который подается импульс распознавания информации, сдвинутый относительно начала импульса считывания на некоторое время (*СИ* на временно́й диаграмме — рис. 1). При считывании 1 он пройдет через $И_5$ на соответствующий разряд приемного регистра числа. В случае считывания 0 переключения не происходит; будет иметь место лишь помеховый им-

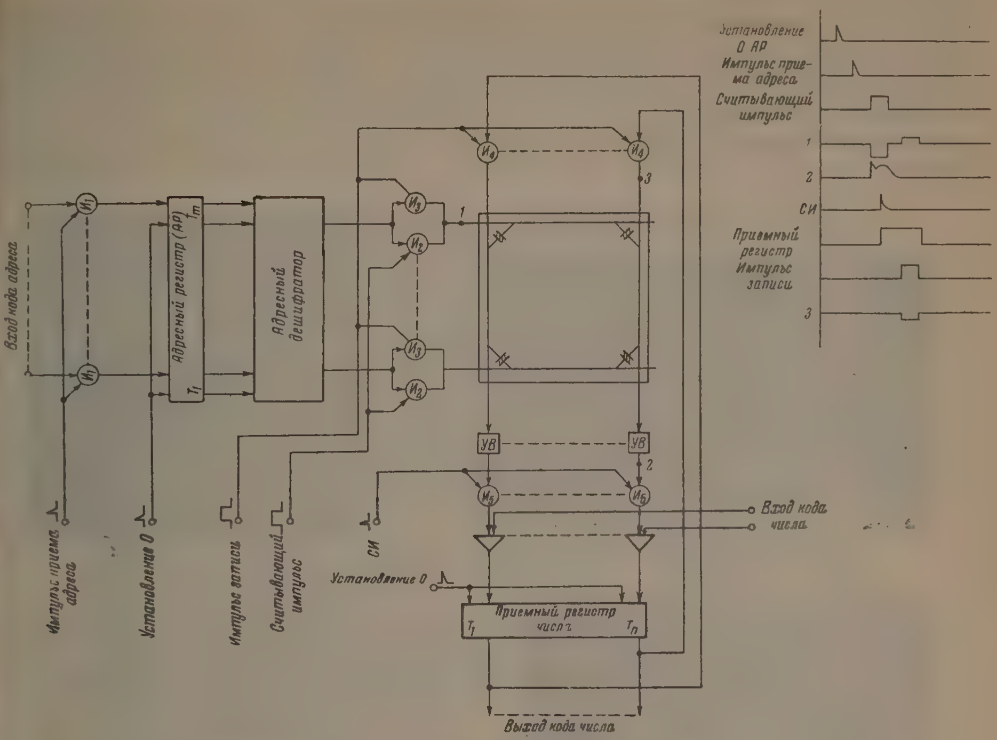

Установление 0 АР
Импульс приема адреса
Считывающий импульс
1
2
СИ
Приемный регистр
Импульс записи
3
Вход кода адреса
$И_1$
Адресный регистр (АР)
T_m
T_1
Адресный дешифратор
$И_3$
$И_2$
$И_4$
УВ
$И_5$
$И_6$
Вход кода числа
Импульс приема адреса
Установление 0
Импульс записи
Считывающий импульс
СИ
Установление 0
Приемный регистр числа
T_n
Выход кода числа

Рис. 1. Блок-схема плоского варианта устройства хранения информации с сегнетоэлектрической матрицей

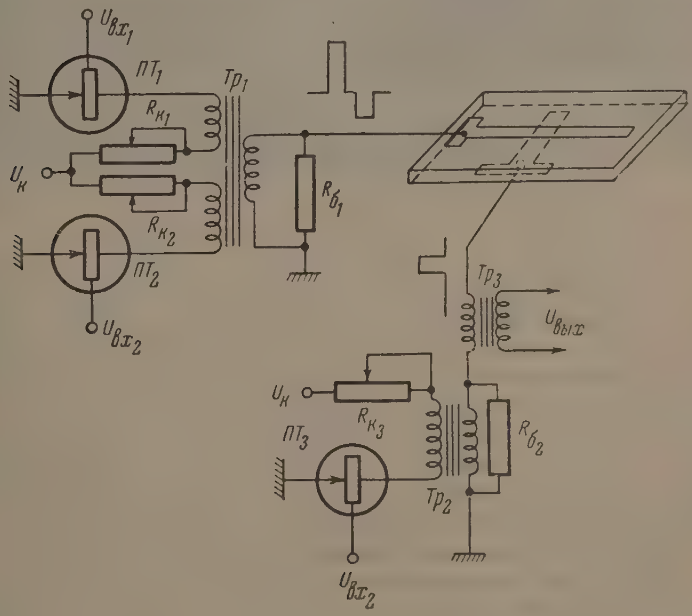

$U_{вх_1}$
$ПТ_1$
$Тр_1$
$R_{к_1}$
$U_к$
$R_{к_2}$
$ПТ_2$
$U_{вх_2}$
$R_{б_1}$
$Тр_3$
$U_{вых}$
$U_к$
$R_{к_3}$
$ПТ_3$
$Тр_2$
$R_{б_2}$
$U_{вх_2}$

Рис. 2. Электрические схемы записи, считывания и восприятия информации с трансформаторными связями

пульс, который окончится до прихода импульса $СИ$ на схему $И_5$, и импульс распознавания информации не пройдет через нее. Соответствующий разряд приемного регистра числа останется в положении 0.

Адресный регистр $m = 5$ двоичных разрядов (и приемный регистр числа $n = 32$ двоичных разрядов) состоят из статических триггеров, построенных на полупроводниковых триодах П15 — П16. Адресный дешифратор представляет собой двухкаскадную конструкцию с германиевыми диодами Д2В. Ниже будут рассмотрены лишь цепи записи, считывания и восприятия информации.

Электрическая схема цепи записи, считывания и восприятия информации представлена на рис. 2. При записи сигнал подается на триоды $ПТ_2$ и $ПТ_3$. Сопротивление цепи переключения сегнетоэлектрика в этом случае мало, так как оно практически определяется омическим сопротивлением вторичных обмоток трансформаторов $Тр_1$ и $Тр_2$ и входным сопротивлением усилителя восприятия информации (через $Тр_3$).

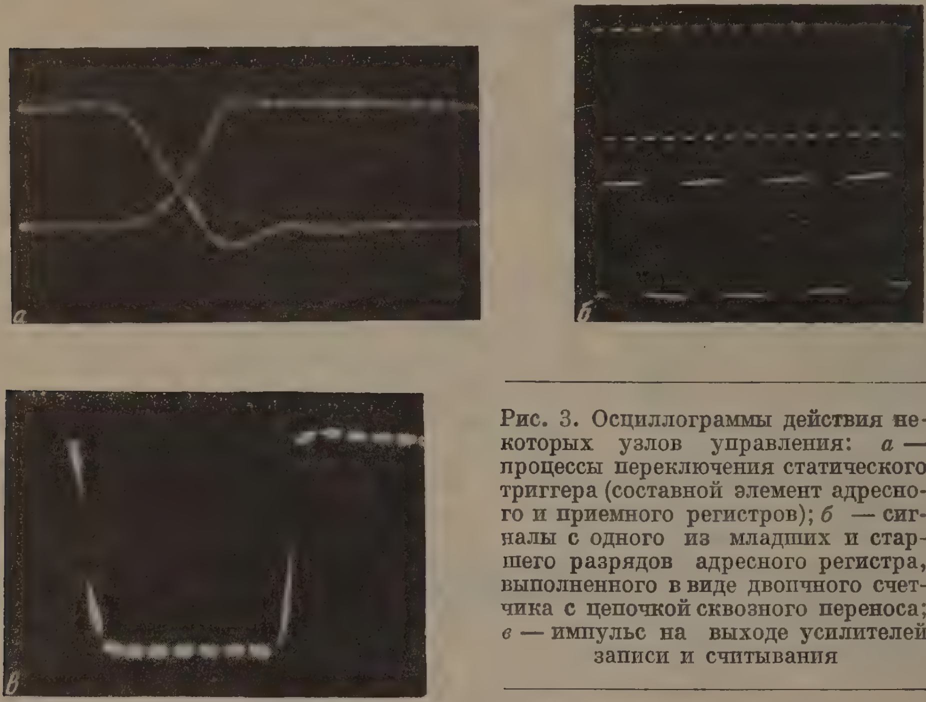


Рис. 3. Осциллограммы действия некоторых узлов управления: *а* — процессы переключения статического триггера (составной элемент адресного и приемного регистров); *б* — сигналы с одного из младших и старшего разрядов адресного регистра, выполненного в виде двоичного счетчика с цепочкой сквозного переноса; *в* — импульс на выходе усилителей записи и считывания

Считывание информации осуществляется подачей на триод $ПТ_1$ импульса считывания. Цепь протекания тока переключения: вторичная обмотка $Тр_1$, обкладки конденсатора, считывающая обмотка $Тр_3$ и сопротивление $R_{б_2}$ (так как триод $ПТ_3$ закрыт и приведенное во вторичную обмотку $Тр_2$ сопротивление велико). Сопротивление внешней цепи при считывании определяется в основном сопротивлением $R_{б_2}$. В связи с тем, что в рассматриваемой схеме устройства представляется возможным подавать управляющие импульсы считывания практически неограниченной амплитуды, может быть достигнуто достаточно малое время считывания.

Распознавание считанной информации осуществляется с помощью трансформатора $Тр_3$, вторичная обмотка которого подключается на вход усилителя восприятия информации.

Амплитуды сигналов записи и считывания могут регулироваться с помощью переменных сопротивлений $R_{к_1}$, $R_{к_2}$ и $R_{к_3}$, блокируемых конденсаторами (на рис. 2 не показаны). Сопротивление $R_{б_1}$ является балластным и ставится для стабилизирования амплитуды сигналов считывания и записи при работе разных количеств переключающихся перекрестий в пределах слова на матрице.

Усилитель восприятия информации с реостатным входом считанного сигнала на эмиттер собран на триоде П16Б. Сопротивление в цепи эмиттера $R_э \leqslant 55\ \Omega$. Триод закрыт по базе положительным смещением.

Падения напряжения на сопротивлении $R_э$ при переключении сегнетоэлектрика недостаточно для открывания триода. Импульс распознавания информации (*СИ*) подается на трансформатор в цепи базы, причем амплитуда сигнала во вторичной обмотке трансформатора меньше величины смещения, а один импульс *СИ* не откроет триода. Если ток переключения сегнетоэлектрика к моменту прихода импульса распознавания информации не окончился, то импульс *СИ* откроет триод, и сигнал с выхода усилителя переключит триггер в соответствующем разряде приемного регистра числа (считан код 1).

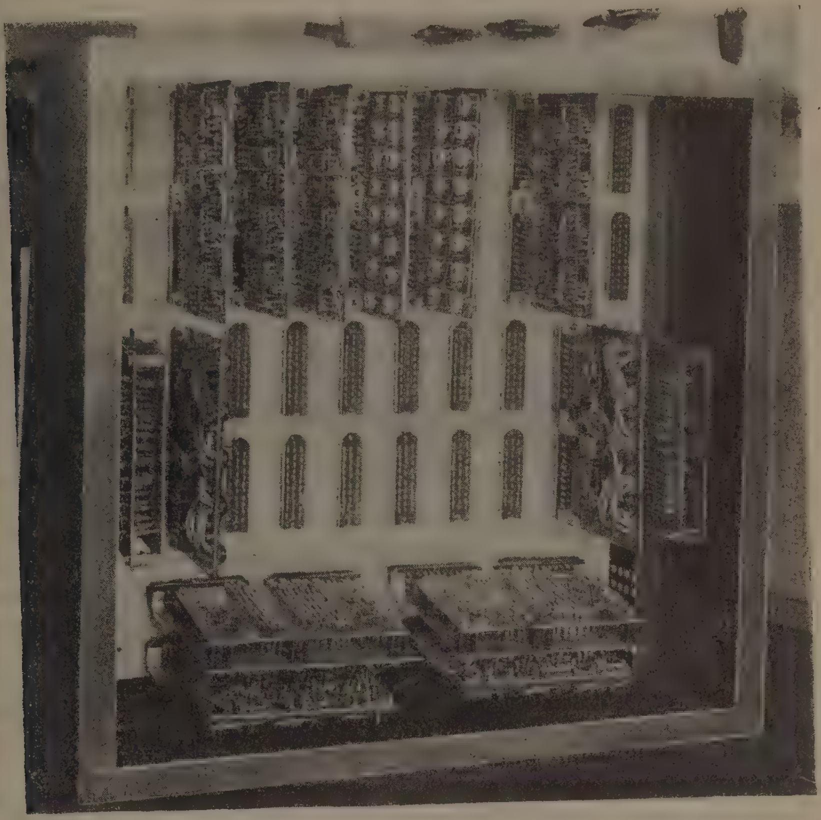


Рис. 4. Внешний вид устройства со съемными блоками

На рис. 3 приведены осциллограммы действия разработанных элементов и узлов, описанных выше. Внешний вид макета устройства, рассчитанного на емкость хранения информации в 1024 32-разрядных двоичных слов, показан на рис. 4.

Проверка работы комплекса полупроводникового управления подтверждает практическую возможность его применения с сегнетоэлектрическими матрицами для построения оперативных устройств хранения информации в вычислительных машинах.

Авторы благодарят И. С. Желудева за ценную помощь и советы и Б. Н. Перекатова, участвовавшего в наладке и сборке отдельных узлов макета.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Литература

1. Мамонов Е. И., Желудев И. С., Доклад на Всесоюзном совещании по вычислительной математике и технике в МГУ, 16—21 ноября 1959.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. И. МАМОНОВ и В. Г. РЖАНОВ

ПРИБОР ДЛЯ ИМПУЛЬСНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТРИЦ С ПОЛУАВТОМАТИЧЕСКОЙ АДРЕСНОЙ СЕЛЕКЦИЕЙ

Широко распространенным вариантом записи — считывания информации с ячейки сегнетоэлектрической матрицы является подача разнополярных импульсов на соответствующие ортогональные электроды. Суммарная величина напряженности электрического поля, создаваемого импульсами, берется превышающей коэрцитивную напряженность. При этом все другие ячейки, кроме избранной, находящиеся на возбужденных матричных электродах, будут находиться под воздействием импульсов обратной полярности (располяризующих) или согласной полярности (дополяризующих), в зависимости от направления предшествующей остаточной поляризации ячеек. Амплитуды таких импульсов будут иметь значения меньше пороговых, обеспечивающих переключение по предельному гистерезисному циклу.

Для целей реального применения сегнетоэлектриков в качестве элементов быстродействующего устройства хранения информации важно экспериментально выяснить поведение сегнетоэлектрических ячеек в условиях воздействия различных сочетаний переключающих импульсов и импульсов частичных амплитуд. Первые из них достаточны для переключений по предельному циклу, вторые могут вызывать частичное и нежелательное изменение остаточной поляризации, степень которого и представляет интерес для практического выбора электрических режимов управления сегнетоэлектрическими устройствами.

Описываемый ниже прибор создан для экспериментальных исследований сегнетоэлектрических матриц и одиночных элементов в импульсных переключательных режимах.

Блок-схема и временная диаграмма прибора приведены на рис. 1. Прибор состоит из синхронизирующего генератора *Г*, триггера управления T_1, триггера задержки T_2, электронной линии задержки *ЭЛЗ*, одновибратора управления следованием импульсов *ОВУ*, двух блоков логических ключей типа *И* ($И_1 — И_6$), четырех формирующих одновибраторов $ОВ_{1\div4}$, двух схем типа *ИЛИ* и выходного усилителя *ВУ*. Одновибраторы *СВУ* и $ОВ_{1\div4}$ имеют регулировки длительности и амплитуды импульсов.

Положительные остроконечные импульсы (рис. 1) поступают с генератора на входы ключей $И_1$ и $И_4$. Через открытый ключ $И_1$ и $И_2$ или $И_3$ (в зависимости от состояния триггера T_1) импульсы проходят на запуск формирующих одновибраторов $ОВ_1$ или $ОВ_2$, которые формируют прямоугольные импульсы. Под действием первого же импульса с шин *5* или *6* триггер T_2 срабатывает. Импульс переключения T_2 используется для запуска электронной линии задержки *ЭЛЗ*. Задержанный импульс поступает с *ЭЛЗ* на счетный вход триггера T_1, который переключает каналы *5* и *6*, *12* и *13*, а также на запуск одновибратора управления следованием импульсов *ОВУ*. Длительность импульса, снимаемого с *ОВУ* (см. рис. 1), должна быть меньше двух периодов следования импульсов генератора с тем расчетом, чтобы только один импульс генератора мог запустить одновибратор $ОВ_3$ или $ОВ_4$ (в зависимости от состояния триггера T_1

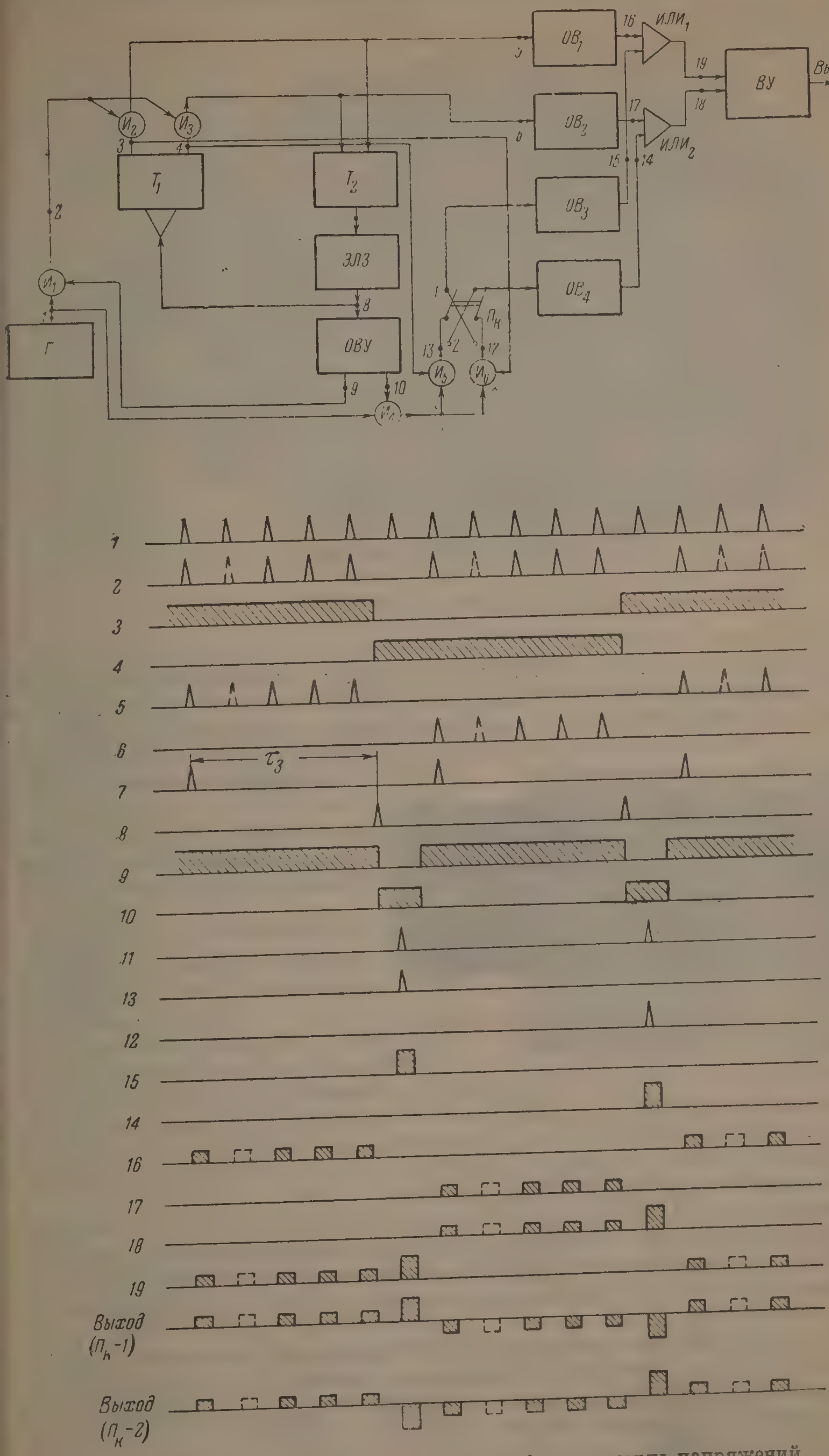

ОВ₁
ОВ₂
ОВ₃
ОВ₄
ИЛИ₁
ИЛИ₂
ВУ
Выход
И₁
И₂
И₃
И₄
И₅
И₆
Т₁
Т₂
ЗЛЗ
ОВУ
Г
П_к
τ_з
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
13
12
15
14
16
17
18
19
Выход (П_к-1)
Выход (П_к-2)

Рис. 1. Блок-схема прибора и временные диаграммы напряжений

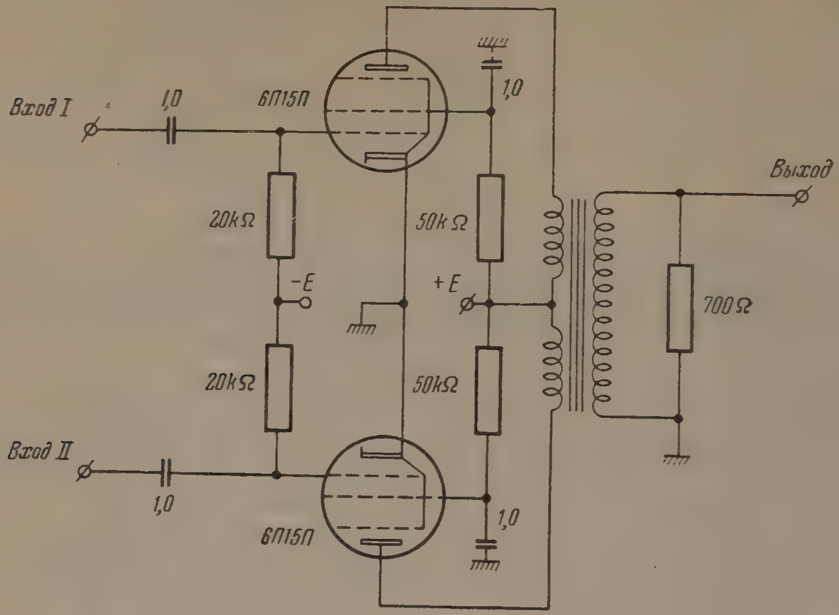


Рис. 2. Выходной усилитель

и переключателя $П_к$, рис. 1) *. Таким образом, с выходов $ИЛИ_1$ или $ИЛИ_2$ будут выдаваться серии положительных прямоугольных импульсов, причем амплитуды этих импульсов регулируются $ОВ_{1 \div 4}$. Каждая серия состоит из переключающих импульсов с одновибраторов $ОВ_3$ и $ОВ_4$ и из N импульсов с одновибраторов $ОВ_1$ и $ОВ_2$. Амплитуда последних импульсов обычно берется меньше амплитуды переключающих. Частота следования серий запишется в виде $f_{сер} = \frac{f_{ген}}{2(N+1)}$, где $f_{ген}$ — частота синхронизирующих импульсов генератора; N — число импульсов в серии, поступающих с одновибраторов $ОВ_1$ или $ОВ_2$.

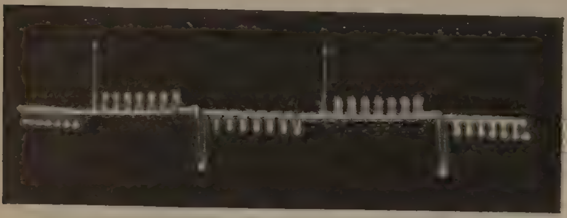


Рис. 3. Одна из форм серий импульсов с выходного усилителя

Выходной усилитель, являющийся трансформаторным, по одному из входов вращает фазу сигналов на 180° и объединяет серии импульсов, идущие по двум каналам *18* и *19* на один выход (рис. 1 и 2). Усилитель обеспечивает выдачу прямоугольных импульсов амплитудой до 200 V на балластной нагрузке в 1 kΩ.

Импульсы, одна из форм серий которых показана на рис. 3, с выходного усилителя подаются на шаговый искатель. При помощи двух шаговых искателей производится полуавтоматическая адресная селекция ячеек по координатам XY матрицы общей емкостью хранения информации до 1024 двоичных разрядов.

Раздельная регулировка величин всех импульсов позволяет получать на выходе нужное соотношение амплитуд и значений длительности. Состав и комбинация серий импульсов легко регулируются изменением величины задержки $\tau_з$ и переключателем $П_к$.

---

* Указанный режим обеспечивается плавной регулировкой времени задержки *ЭЛЗ* или длительности импульса с *ОВУ* (или того и другого).

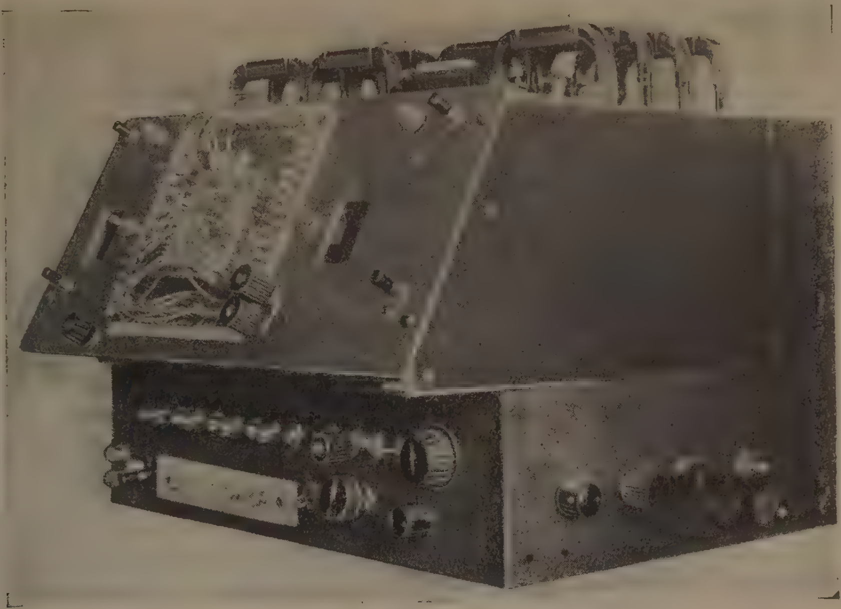


Рис. 4. Внешний вид прибора

Электронная линия задержки выполнена на двух одновибраторах. Диапазоны задержки: 10 мксек ÷ 10 мсек.

Узлы прибора смонтированы в виде стандартных блоков с 30-контактными разъемами. Внешний вид прибора приведен на рис. 4. На панелях прибора видны вставленная для испытания сегнетоэлектрическая матрица, кнопки, ручки управления и сигнальные лампы. Через отверстия на передней панели визуально по отсчетному лимбу регистрируется положение шаговых искателей.

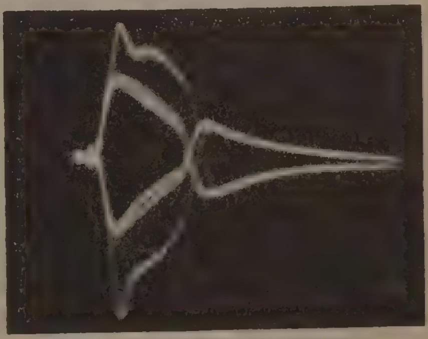


Рис. 5. Осциллограммы сигналов на выходе матрицы

При помощи описанного прибора могут быть сняты следующие характеристики сегнетоэлектрических элементов и матриц:

а) скорости процессов переключения и их зависимости от величин импульсных электрических полей, частот следования импульсов, толщин, а также других параметров матриц при разных условиях;

б) значения пороговых импульсных полей переключения (рис. 5) при различных условиях;

в) сохраняемость информации при воздействиях различного количества располяризующих импульсов частичной амплитуды;

г) отношение полезного сигнала считывания к помехе, а также степень униполярности гистерезиса;

д) степень топографической однородности различных электрических свойств сегнетоэлектрических матриц;

е) взаимное влияние переключаемых элементов матрицы и ряд других характеристик (явление усталости, время установления предельного цикла и др.).

Авторы выражают благодарность И. С. Желудеву за ценные указания.

Институт кристаллографии Академии наук СССР

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

И. С. ЖЕЛУДЕВ

ОБЩЕЕ И РАЗЛИЧНОЕ В АНТИСИММЕТРИИ, МАГНИТНОЙ СИММЕТРИИ И ПОЛНОЙ СИММЕТРИИ*

А. В. Шубников расширил учение о симметрии путем рассмотрения наряду с принимаемыми в обычной симметрии видами равенства (совместимого и зеркального) двух новых видов равенства: совместимого антиравенства и зеркального антиравенства [1]. Операциями совместимого антиравенства, согласно этому обобщению, совмещаются фигуры (или их части), имеющие различную окраску (цвет) путем обычных поворотов с последующим изменением цвета фигуры на «противоположный». В свою очередь, операциями зеркального антиравенства совмещаются фигуры (или их части) путем зеркальных поворотов с последующим «перекрашиванием» фигур в «противоположные» цвета (антисимметрия, черно-белая симметрия или ±-симметрия).

Общее число точечных групп, получающееся при таком обобщении, оказывается равным 122. 32 группы обычной симметрии считаются здесь «полярными» группами, т. е. такими, которые описывают симметрию фигур, имеющих один определенный знак (цвет). 58 же являются группами «смешанной полярности», т. е. группами, допускающими у фигур части «противоположных» окрасок, и 32 — «серыми» группами, т. е. группами, описывающими фигуры, имеющие нейтральную (серую) окраску или, что одно и то же, не имеющие окраски вовсе.

Позднее Тавгером и Зайцевым [2] было сделано обобщение, предназначенное для описания магнитных свойств кристаллов, получившее в литературе название «магнитной симметрии». Авторы этого обобщения использовали указание Ландау и Лифшица на то, что операция инверсии времени не является операцией симметрии для магнитных явлений [3]. В основу обычно используемых рассуждений при рассмотрении магнитной симметрии кладется то обстоятельство, что операция инверсии времени не является самостоятельной операцией симметрии для магнитных явлений, хотя бы уже потому, что магнитные моменты (которые могут быть уподоблены круговым токам) изменяют свое направление на противоположное в результате этой операции. Отсюда и следует противоположность обобщения, принимаемого в магнитной симметрии, обобщению, принимаемому в антисимметрии. Действительно, во втором из этих случаев операция «перекрашивания» фигуры не является самостоятельной операцией антисимметрии (изменение знака, операция $\underline{1}$) ; в первом же самостоятельной операцией магнитной симметрии не является операция изменения знака энантиоморфизма (изменение правого, скажем северного, магнитного полюса на левый, южный; операция R) **.

К сожалению, обобщение, принимаемое в магнитной симметрии, еще не было проведено до конца последовательно. Из работ по магнитной симметрии не представляется возможным установить, какой конкретный смысл вкладывается в преобразования, совершаемые операциями антиповоротов и зеркальных антиповоротов в принимаемом обобщении. Дело еще запутывается тем, что группы магнитной симметрии часто обозначаются [4, 5] при помощи тех же символов, которые используются для обозначения групп смешанной полярности. Ссылки на то, что в магнитной симметрии эти обозначения имеют другой смысл, без точного указания каков именно этот смысл, не помогают делу [6, 7].

---

* Доклад прочитан на семинаре по теории сегнетоэлектричества, состоявшемся в Институте кристаллографии АН СССР 18 апреля 1960 г.

** Операции $\underline{1}$ и R могут входить в антисимметрии и магнитной симметрии соответственно только в комбинации с обычными элементами симметрии.

Нечеткость в определении сути преобразований, применяемых в магнитной симметрии, приводит к большим затруднениям в использовании групп магнитной симметрии для описания свойств кристаллов (в том числе магнитных) и даже к недоразумениям.

Указанные недостатки в обобщении магнитной симметрии не являются единственными. С теоретико-групповой точки зрения обобщение, принимаемое в магнитной симметрии, не дает ничего нового по сравнению с обобщением, принятым в антисимметрии. Это обобщение лишь интерпретирует обобщение антисимметрии на случай магнитных явлений. Вместе с тем, введением термина «магнитная симметрия» как бы подчеркивается применимость антисимметрии именно для описания магнитных явлений. Из этого обобщения может быть сделан даже неправильный вывод о том, что поскольку операция инверсии времени не меняет знак заряда — антисимметрия неприемлема для описания, скажем, электрических и других свойств кристаллов.

Как уже подчеркивалось выше, обобщение, получившее название антисимметрии, и обобщение, получившее название магнитной симметрии, являясь с групповой точки зрения одним и тем же обобщением, подчеркивают преимущество одной из двух пар «противоположных» величин, характеризующих свойства фигур или явлений. В обобщении антисимметрии это предпочтение отдается знаку (цвету) фигур, в магнитной симметрии — знаку энантиоморфизма. В связи с этим операция антиотождествления (операция «перекрашивания» фигуры при сохранении знака энантиоморфизма; операция $\underline{1}$) ставится в соответствие операции инверсии времени (операция изменения знака энантиоморфизма при сохранении цвета фигуры; операция R или также $\underline{1}$). Каждое из этих обобщений носит односторонний характер.

Нам представлялось целесообразным ввести такое обобщение, которое хотя и не являлось бы по сравнению с обобщениями антисимметрии и магнитной симметрии новым с теоретико-групповой точки зрения, но

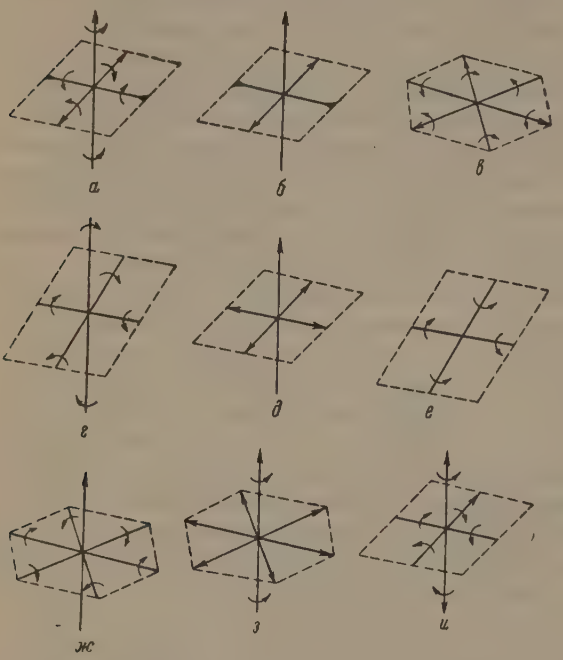
Соотношение между операциями антисимметрии и операциями полной симметрии

Антисимметрия			Полная симметрия		
Название операций	Сущность преобразований *	Обозначение операций	Название операций	Сущность преобразований	Обозначение операций
Повороты	+→+ П→П	$1;\ 2;\ 3;\ 4\ldots$	Повороты	+→+ П→П	$1;\ 2;\ 3;\ 4\ldots$
Зеркальные повороты	+→+ П→Л	$\bar{1};\ \bar{2};\ \bar{3};\ \bar{4}\ldots$	Зеркальные повороты	+→+ П→Л	$\bar{1};\ \bar{2};\ \bar{3};\ \bar{4}\ldots$
Антиповороты	+→— П→П	$\underline{1};\ \underline{2};\ \underline{3};\ \underline{4}\ldots$	Антиповороты	+→— П→Л	$\underline{1};\ \underline{2};\ \underline{3};\ \underline{4}\ldots$
Зеркальные антиповороты	+→— П→Л	$\underline{\bar{1}};\ \underline{\bar{2}};\ \underline{\bar{3}};\ \underline{\bar{4}}\ldots$	Антизеркальные повороты	+→— П→П	$\underline{\bar{1}};\ \underline{\bar{2}};\ \underline{\bar{3}};\ \underline{\bar{4}}\ldots$

---

* Знаки + и — обозначают «противоположные» цвета частей фигуры — черный и белый. Буквы П и Л обозначают знаки энантиоморфизма частей фигуры — правый и левый.

было бы лишено указанных односторонностей. Таким обобщением и явилось обобщение, введенное при рассмотрении симметрии скаляров, векторов и тензоров [8, 9]. При таком обобщении не делается предпочтения одной из пар указанных знаков. Группы симметрии, получающиеся при таком обобщении (их тоже 32 + 58 = 90), мы назвали группами полной симметрии. Главным в этом обобщении является то, что операция $\underline{1}$ есть операция, которая с равным основанием преобразует фигуру (или ее части) в фигуру, имеющую противоположный цвет (знак) и противоположный знак энантиоморфизма. (Если фигура имеет, в частном случае, только одно из этих качеств, то оно и преобразуется в противоположное, независимо от того, каким оно является.) Так определенная операция $\underline{1}$ эквивалентна введенной Ландау операции комбинированной инверсии [10]. Таким образом, операции комбинированной инверсии, соответствующей преобразованию частицы в античастицу в физике, эквивалентна операция $\underline{1}$, соответствующая, как мы будем говорить, преобразованию фигуры в антифигуру в симметрии. Получающиеся в результате такого обобщения новые виды равенства мы называем антисовместимым равенством (эквивалентно зеркальному антиравенству в антисимметрии, см. таблицу) и антизеркальным равенством (эквивалентно совместимому антиравенству). Соотношение между операциями полной симметрии и антисимметрии, а также сущность совершаемых ими преобразований и обозначение этих операций даются в таблице.



Некоторые из групп полной симметрии в векторной и тензорной интерпретации: *а* — $\underline{2}:2$ ($L^2\,2\,L_{\underline{2}}$); *б* — $\underline{\bar{4}}\cdot m$ ($L^2_{\underline{4}}2\,\underline{L_2}\,2\,P$); *в* — $\underline{6}:2$ × ×($L^3_6 3\,L^2 3\,\bar{L}_{\underline{2}}$); *г* — $m\cdot 2:\underline{m}$ ($L^2_{\underline{2}}3\underline{P}\underline{C}$); *д* — $4\cdot m$ ($L^4\,4\,P$); *е* — $2\cdot\underline{m}$ ($\bar{L}^2\,2\,\underline{P}$); *ж* — $m\cdot 3:\underline{m}$ ($L^3_{\underline{3}}3\,L_{\underline{2}}\,3\,P\,\underline{P}$); *з* — $6:m$ (L^6_6PC); *и* — $4:2$ ($L^4 4\,L^2$). В символах обозначений групп указываются только порождающие элементы симметрии (m — плоскость симметрии, $\underline{m}$ — антиплоскость). В скобках даны полные формулы симметрии (L означает ось с указанием в индексах порядка оси; P — плоскость симметрии, $\underline{P}$ — антиплоскость; C — центр симметрии; $\underline{C}$ — антицентр)

Заметим, что вводимые в полной симметрии операции (антиповороты и антизеркальные повороты) действительно являются полностью противоположными соответствующим операциям обычной симметрии (поворотам и зеркальным поворотам) по характеру совершаемых ими преобразований (смысл приставки «анти-»). Укажем также на то, что операция, например, антизеркального поворота в полной симметрии эквивалентна операции антиповорота в антисимметрии только по своему конечному результату, но не эквивалентна по способу, которым он достигается (в полной симметрии преобразование + → —, П → П достигается в результате зеркального поворота и изменения знака энантиоморфизма и цвета, в то время как в антисимметрии это преобразование достигается в результате простого поворота и перекрашивания; аналитически эти преобразования записываются по-разному). Аналогичное замечание может быть сделано относительно эквивалентности операции антиповорота в полной симметрии и операции зеркального антиповорота в антисимметрии (см. таблицу).

Для более наглядного уяснения смысла преобразований, совершаемых операциями полной симметрии, приводим на рисунке геометрическую интерпретацию [11] (при помощи векторов и тензоров) некоторых из кристаллографических групп полной симметрии. Такая интерпретация позволяет усматривать направления спонтанной поляризации в кристаллах (полярно-векторные направления, изображаемые линией с одной стрелкой на конце; см. рисунок, *а*, *б*, *д* и *ж*), направления спонтанной намагниченности (аксиально-векторные направления, изображаемые отрезком прямой с двумя обтекающими ее круговыми однонаправленными стрелками) и пр.

Таким образом, обобщение, принимаемое в полной симметрии, с равным успехом применимо для описания различных явлений (электрических, магнитных, оптических и пр.) и, в частности, для описания симметрии и особенностей свойств пиро-, сегнето- и антисегнетоэлектриков.

**Институт кристаллографии
Академии наук СССР**

Литература

1. Шубников А. В., Симметрия и антисимметрия конечных фигур.— Изд. АН СССР, 1951.
2. Тавгер Б. А., Зайцев В. Н., Ж. эксперим. и теор. физ., **30**, 564 (1956).
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Электродинамика сплошных сред. Гостехтеоретиздат, 1958.
4. Тавгер Б. А., Кристаллография, **3**, вып. 3, 339 (1958).
5. Шувалов Л. А., Кристаллография, **4**, вып. 3, 39, 9 (1959).
6. Тавгер Б. А., Уч. зап. Калининградск. пед. ин-та, вып. 2 (1956).
7. Тавгер Б. А., Кристаллография, **3**, вып. 3, 342 (1958).
8. Желудев И. С., Кристаллография, **5**, вып. 3, 346 (1960).
9. Желудев И. С., Кристаллография, **5**, вып. 4, 508 (1960).
10. Ландау Л. Д., Ж. эксперим. и теор. физ., **32**, № 2 (1957).
11. Желудев И. С., Кристаллография, **2**, вып. 6, 728 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Е. Г. БРОННИКОВА, И. М. ЛАРИОНОВ, Н. Д. МИЛЕЙКОВСКАЯ,
Е. Г. СМАЖЕВСКАЯ и И. А. ГЛОЗМАН

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТАНИОБАТОВ СВИНЦА И БАРИЯ В ШИРОКОПОЛОСНЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ СИСТЕМАХ

До последнего времени в СССР и за границей для конструирования пьезоэлектрических фильтров применялись кварцевые резонаторы и в ряде случаев для создания широкополосных фильтров — резонаторы из искусственно выращиваемых кристаллов калия виннокислого (в СССР) и этилендиамина виннокислого (в Англии и США).

Наметившийся прогресс в поиске и изготовлении новых сегнетоэлектрических материалов с большей временно́й и температурной стабильностью, чем у керамики титаната бария, позволил использовать в фильтровой технике новый вид резонаторов — пьезокерамические резонаторы.

Основные преимущества, которые представляют пьезокерамические материалы, при условии их стабильности, для изготовления из них резонаторов заключаются в легкости получения прочных резонаторов различных конфигураций с разными видами колебаний и возможности конструирования экономичных широкополосных фильтров без применения дополнительных элементов.

В иностранной литературе появились публикации [1—3], посвященные вопросу создания пьезокерамических резонаторов, пьезотрансформа-

Электрические характеристики дисковых резонаторов	PZT-6	КНБС 40/60	Параметры дисковых разонаторов	PZT-6	КНБС 40/60
Коэффициент электромеханической связи радиальных колебаний, %	45	25	Резонансная частота, kHz	430	450
Диэлектрическая проницаемость	1000	1200	Динамическая емкость, pF	71	33
			Динамическая индуктивность, mH	1,92	4
Механическая добротность	400	400÷800	Статическая емкость, pF	399	410
			Сопротивление, Ω	14	20÷40
Старение (по резонансной частоте)	Расчетное за 10 лет ~0,1%	Предварит. данные за полгода 0,3%	Добротность	380	500÷300
ТКЧ (град$^{-1}$) в интервале 20÷75°	$<8\cdot10^{-6}$	$40\div50\cdot10^{-6}$	Резонансный промежуток, %	10	3,5

торов и фильтров. В США фирмой «Клевайт Корпорейшн» разработан материал с фирменной маркой PZT-6, пригодный для конструирования стабильных широкополосных пьезокерамических фильтров.

В Советском Союзе из стабильных пьезокерамических материалов наиболее разработанными являются твердые растворы ниобатов свинца и бария [4] типа КНБС с различным содержанием свинца и бария (так называемые системы КНБС 40/60, КНБС 45/55 и др.). Усредненные электрические характеристики этих материалов и PZT-6 применительно к резонаторам приведены в таблице.

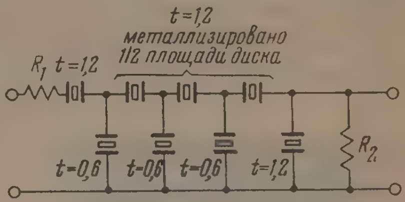


Рис. 1. Схема восьмидискового пьезокерамического фильтра (t — толщина пластины)

Температурная и временна́я стабильность, а также коэффициент электромеханической связи материалов типа КНБС ниже, чем у пьезокерамики типа PZT-6; однако эти величины достаточны для многих применений, в частности для создания фильтров промежуточной частоты радиоприемников.

Последние, в зависимости от класса приемника, должны иметь полосу пропускания 7 ÷ 11 kHz по уровню 3 дб, минимальное затухание в полосе задерживания 45 ÷ 60 дб при коэффициенте прямоугольности $k_п \approx 2$ по уровню 3 и 60 дб. Допустимый сдвиг полосы пропускания при изменении температуры от 10÷70° составляет ± 1 kHz.

Авторы поставили своей целью разработать такие фильтры, используя резонаторы из пьезокерамики типа КНБС.

Среди известных схем фильтров лестничная схема с $Г$-образными звеньями является наиболее рациональной для конструирования пьезокерамических фильтров. Одно звено такого фильтра состоит из двух резонаторов, включенных в продольное и поперечное плечо, как показано на рис. 1. Одно звено позволяет получить симметричную характеристику затухания с пиками затухания на конечных частотах. Для получения больших затуханий в полосе задерживания пики затухания требуется располагать на частотах, значительно удаленных от краев полосы пропускания, для чего параметры резонаторов того и другого плеча должны в несколько раз отличаться друг от друга. Пьезокерамические резонаторы достаточно выполнить отличающимися друг от друга по параметрам всего в два раза; требуемое затухание можно получить за счет увеличения их количества. При этом общие габариты фильтра остаются незначительными вследствие малости размеров резонаторов.

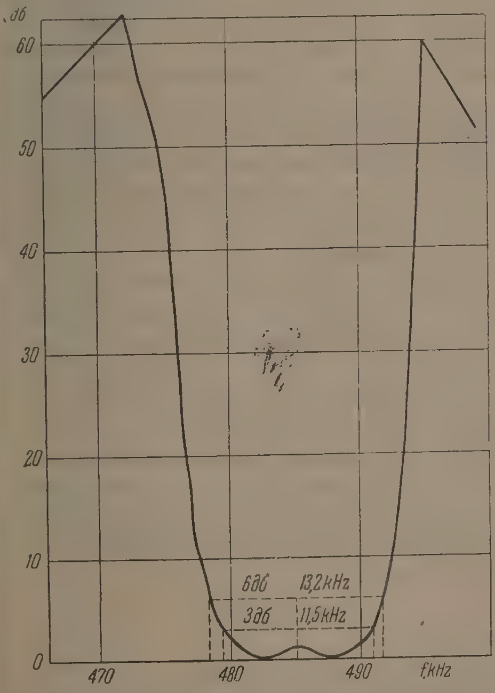


Рис. 2. Характеристика рабочего затухания восьмидискового пьезокерамического фильтра

Для решения поставленной задачи оказалось целесообразным использовать резонаторы с радиальными колебаниями, выполненные в виде дисков. Такие диски сравнительно моночастотны и на частотах, близких к 465 kHz (промежуточная частота большинства современных радиоприемников), имеют диаметр меньше 6 мм. Фильтры могут быть набраны из дисков трех толщин: 0,3; 0,6; 1,2 мм или двух толщин: 0,6 и 1,2 мм с электродами, нанесенными на всю площадь и половину площади диска. Основные электрические параметры дисковых резонаторов из КНБС 40/60 (ϕ 5,8 мм, $t = 0,6$ мм) даны в таблице. Для сравнения приведены характеристики дисковых резонаторов из PZT-6 (ϕ 5 мм, $t = 0,5$ мм).

Конструктивно фильтры выполнялись в двух вариантах: в плоском и цилиндрическом кожухе (рис. 3). Каждый фильтр представлял собой набор дисков, следующих друг за другом и связанных друг с другом электрически согласно выбранной схеме. Контактное соединение с дисками осуществлялось при помощи медных посеребренных пружин, расположенных между дисками. Изоляторами служили круглые слюдяные пластинки.

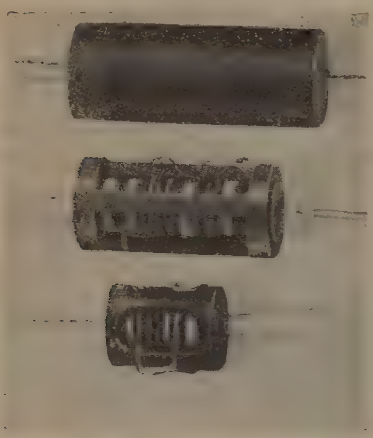


Рис. 3. Общий вид восьми- и четырехдисковых пьезокерамических фильтров

Соответствующим расчетом и подбором резонаторов по резонансным, антирезонансным частотам и резонансным промежуткам удалось выполнить четырех-, семи-, восьми- и десятидисковые макеты фильтров с *Т*- и *П*-образными окончаниями.

На рис. 2 показана характеристика затухания восьмидискового фильтра удовлетворяющего техническим условиям на фильтр промежуточной частоты радиоприемника первого класса. Величины характеристических сопротивлений такого фильтра со стороны входа и выхода различны, что представляет удобство для согласования с каскадами усилителя, выполненного на кристаллических триодах.

Характеристика затухания четырехдискового фильтра резко спадает после максимумов в полосе задерживания, достигая 25 дб. Такой фильтр может заменить контур промежуточной частоты разрабатываемых в настоящее время приемников карманного типа.

Объем показанного на рис. 3 восьмидискового фильтра 1,57 см^3, вес 3,33 г; объем четырехдискового фильтра 0,560 см^3, вес 1,46 г.

Нами изучаются также пьезокерамические резонаторы с другими видами колебаний. Вопрос о практическом применении таких приборов полностью зависит от успеха отработки технологии изготовления пьезоэлементов с повторяющимися параметрами и от величин их старения, которые в настоящее время недостаточно изучены.

Литература

1. Elders D., Gikov E., Electronics Eng., 31, N 17, 59 (1958).
2. Curran D., Gerber W., Proc. Electronic Components Conference, May 6, 7, 8, 160.— Phyladelphia, 1959.
3. Lundo A., Electronics Ind. 18, 106 (1959).
4. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Докл. АН СССР, 108, № 2, 232, 1956.

Материалы X Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии

(Москва, 19—27 января 1960 г.)

(Продолжение, начало в №№ 3, 7 и 9 1960 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. С. ГВОЗДЕВ, Л. И. РУСИНОВ и Ю. Л. ХАЗОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СХЕМЫ УРОВНЕЙ W^{182}

В настоящей работе для определения характеристик высоковозбужденных уровней W^{182} были измерены коэффициенты внутренней конверсии для ряда γ-переходов, связанных с этими уровнями. Возбужденные уровни W^{182} образуются при β-распаде Ta^{182} с периодом полураспада 111 дней.

Измерения коэффициентов внутренней конверсии производились на β-спектрометре с фокусировкой электронов на угол $\pi\sqrt{2}$. Радиоактивный препарат получался по реакции

$$Ta^{181}(n,\gamma)\,Ta^{182}.$$

Источником являлась окись тантала, нанесенная на алюминиевую фольгу толщиной $4\,\mu$.

С целью снижения интенсивности излучения Ta^{183} ($T = 5$ дней), который образуется по реакции

$$Ta^{181}(n,\gamma)\,Ta^{182}(n,\gamma)\,Ta^{183},$$

исследования производились через 40 дней после окончания облучения.

Для изучения спектра электронов внутренней конверсии с энергией ниже 100 keV был изготовлен источник толщиной 0,5 мг см$^{-2}$, с энергией от 1000 до 1200 keV — 1,7 мг см$^{-2}$, с энергией от 820 до 960 keV — 13 мг см$^{-2}$. Результаты приведены на рис. 1—3.

При изучении спектра электронов была обнаружена конверсионная линия (рис. 1, *а*), энергия электронов которой равна 1088,8 keV. При энергии γ-перехода $\sim$ 1100 keV величина соотношения α_K/α_L для всех мультипольностей не менее 3 [1, 2]. Отсутствие в соответствующем месте спектра электронов конверсии второй более интенсивной линии, которую можно было бы интерпретировать как K-линию, указывает на то, что линия *а* является K-линией γ-перехода с энергией 1158,3 keV. Согласно работе [3], этот γ-переход происходит на уровень W^{182} 100,1 keV. Следовательно, уровню, с которого происходит γ-переход с энергией 1158,3 keV, следует приписать энергию возбуждения 1258,4 keV. В работе [3] этому уровню приписывалась энергия возбуждения, равная 1255 keV. Данные работы [4] согласуются с нашими измерениями.

В табл. 1 приведены полученные из наших исследований экспериментальные величины коэффициентов внутренней конверсии на K-оболочке для ряда γ-переходов в ядре W^{182} и их теоретически вычисленные значения при различных мультипольностях этих переходов [1]. Коэффициенты внутренней конверсии определялись путем сравнения интенсивностей конверсионных электронов и γ-лучей исследуемых γ-переходов с интенсивностью конверсионных электронов и γ-лучей перехода с энергией 1222 keV. Этот γ-переход — типа $E2$, так как он происходит с уровня 2^+ на уровень 0^+; для него принято табличное значение α_K, равное 0,0026 [1]. Интенсивности γ-лучей, отмеченные звездочкой, взяты из работы [5], остальные — из работы [6].

С целью более детального изучения схемы уровней W^{182} (рис. 4), кроме γ-переходов с высокой энергией, был исследован также γ-переход с энергией 31 keV. Этот γ-переход происходит между возбужденными уровнями с энергиями 1289 и 1258,4 keV. На рис. 3 приведен спектр электронов внутренней конверсии на L-оболочке для этого γ-перехода. Отношение $(\alpha_{L_{I}} + \alpha_{L_{II}})/\alpha_{L_{III}}$ оказалось равным $2,1 \pm 0,1$. Теоретически вычисленные значения отношения $(\alpha_{L_{I}} + \alpha_{L_{II}})/\alpha_{L_{III}}$ для переходов типа $E1$, $E2$, $E3$, $M1$, $M2$ и $M3$ равны, соответственно: 1,65; 0,88; 0,88; 89; 2,1 и 0,2 [2]. Следовательно, γ-переход с энергией 31 keV — типа $M2$.

Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что γ-переходы с энергиями 929 и 1158,3 keV — типа $E2$. На основании этих данных и мультипольности γ-перехода с энергией 31 keV следует сделать вывод, что уровень с энергией возбуждения 1258,4 keV имеет положительную четность, а не отрицательную, как указано в работе [3]. Значения спина и четности этого уровня следует принять равными 2^+ или 3^+. Квантовые характеристики 2^+ более вероятны, так как интенсивность прямого γ-перехода в основное состояние с энергией 1258,4 keV не более чем в $2 \div 3$ раза меньше интенсивности γ-перехода с энергией 1158,3 keV.

Из соотношения интенсивностей электронов внутренней конверсии и мультипольностей γ-переходов, данных в табл. 1, можно вычислить соотношение приведенных вероятностей $B\ (E2)$ для γ-переходов, происходящих с общих уровней; для уровня с энергией возбуждения 1258,4 keV — переходы с энергиями 929 и 1158,3 keV; для уровня с энергией возбуждения 1332 keV — переходы с энергиями 1003 и 1232 keV; для уровня с энергией возбуждения 1222 keV — переходы с энергиями 1122 и 1222 keV. γ-переход с энергией 893 keV обнаружить не удалось; для него приводится только верхний предел отношения приведенной вероятности $B\ (E2)$. В табл. 2 наряду с экспериментально полученными соотношениями $B(E2)$ приведены для сравнения теоретические соотношения, вычисленные по данным работ Давыдова [7, 8] и Алага [9]. В табл. 2 в каждой группе γ-переходов с общих уровней возбуждения величина приведенной вероятности $B\ (E2)$ для γ-перехода с максимальной энергией принята за единицу.

Таблица 1

Определение коэффициентов конверсии и мультипольностей переходов в W^{182}

Энергия γ-перехода, keV	Теоретические значения α_K						Интенсивность конверсионных электронов	Интенсивность γ-лучей	Экспериментальные значения α_K	Мультипольность γ-перехода
	$E1$	$E2$	$E3$	$M1$	$M2$	$M3$				
929	0,0018	0,0045	0,0094	0,0096	0,025	0,049	4,76	3 ± 2	$0,006 \pm 0,004$	$E2$
960	0,00175	0,0042	0,0086	0,0087	0,0240	0,044	4,57	$2,5 \pm 1,5$	$0,007 \pm 0,005$	$E3$
1003	0,00146	0,00356	0,0075	0,00769	0,0188	0,0361	6,80	9 ± 3	$0,003 \pm 0,001$	$E2$
1122	0,00123	0,0030	0,0062	0,0061	0,0142	0,0275	100	100	$0,0039 \pm 0,0002$	$E2\ (+M1)$
1158,3	0,00116	0,00285	0,0059	0,0057	0,0133	0,026	5,0	7,1*	$0,0027 \pm 0,0003$	$E2$
1189	0,00112	0,00275	0,0056	0,0055	0,0126	0,024	64,2	56,8*	$0,0043 \pm 0,0002$	$E3$ или $E1+M2$
1222		0,0026					56,2	84 ± 8		$E2$
1232	0,00104	0,00252	0,0052	0,0049	0,0112	0,0215	21,9	35 ± 10	$0,0024 \pm 0,0008$	$E2$

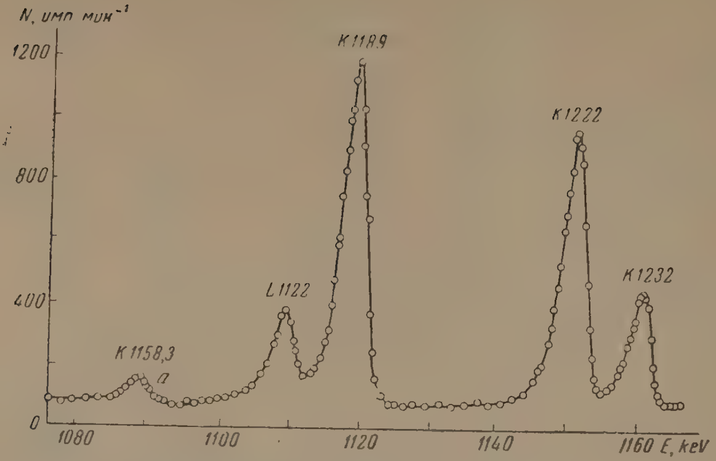


Рис. 1. Спектр электронов внутренней конверсии в области энергий от 1080 до 1170 keV

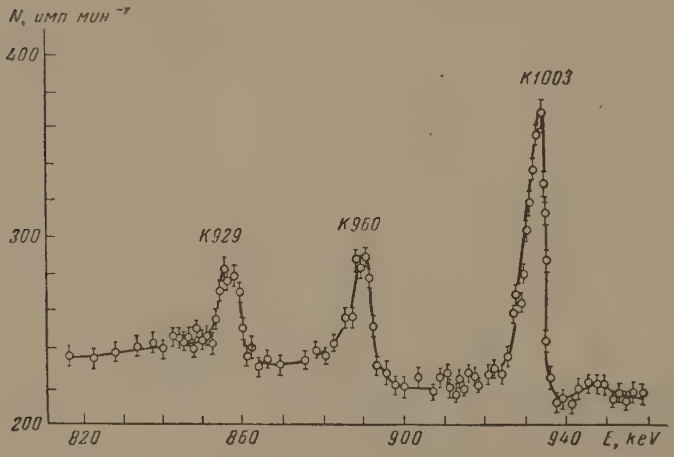


Рис. 2. Спектр электронов внутренней конверсии в области энергий от 820 до 960 keV

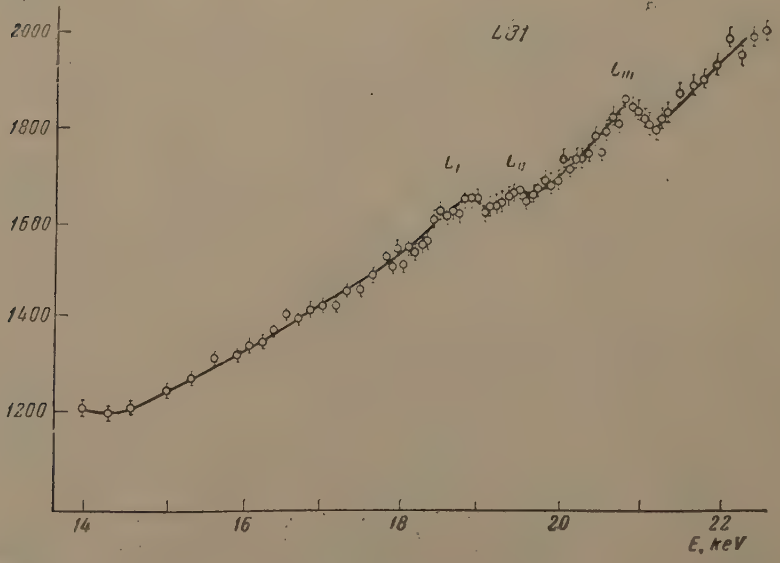
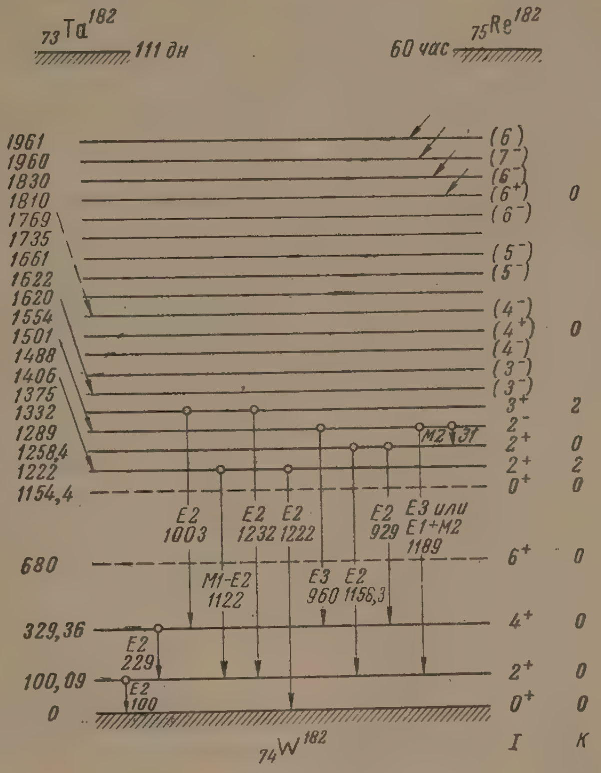


Рис. 3. Спектр электронов внутренней конверсии в области энергий от 14 до 23 keV

Как видно из табл. 2, экспериментальные величины соотношений B $(E2)$ для γ-переходов с энергиями 1122 и 1222 keV, а также с энергиями 1003 и 1232 keV согласуются с вычислениями по данным работ Давыдова. Однако для γ-перехода с энергией 893 keV имеется существенное расхождение теории с экспериментом. Этот факт не согласуется с предлагаемой в работах Давыдова интерпретацией уровня с энергией возбуждения 1222 keV как вращательного уровня неаксиального ядра.



$_{73}Ta^{182}$
111 дн
60 час
$_{75}Re^{182}$
1961
1960
1830
1810
1769
1735
1661
1622
1620
1554
1501
1488
1406
1375
1332
1289
1258,4
1222
1154,4
680
329,36
100,09
0
(6)
(7⁻)
(6⁻)
(6⁺)
(6⁻)
(5⁻)
(5⁻)
(4⁻)
(4⁺)
(4⁻)
(3⁻)
(3⁻)
3⁺
2⁻
2⁺
2⁺
0⁺
6⁺
4⁺
2⁺
0⁺
I
K
0
0
2
0
2
0
0
0
0
0
K
M2
E1
E2 1003
E2 1232
E2 1222
E2 929
E3 или E1+M2 1189
M1-E2 1122
E3 960
E2 1156,3
E2 229
E2 100
$_{74}W^{182}$

Рис. 4. Схема уровней ядра W¹⁸²

Сравнение экспериментальных соотношений $B(E2)$ для этих же γ-переходов с вычисленными по правилу Алага показывает, что наилучшее согласие теории с экспериментом имеет место при предположении значения $K=2$ для уровней с энергией возбуждения 1222 и 1332 keV. Возбужден-

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и теоретических отношений приведенных вероятностей γ-переходов с общего уровня с теоретическими

Энергия возбуждения общего уровня (keV); спин и четность	Энергия γ-перехода, keV	Спин и четность конечного состояния	Экспериментальное соотношение B $(E2)$	Теоретические соотношения B $(E2)$			
				по работам Давыдова	по правилу Алага		
					$K=0$	$K=1$	$K=2$
1222	893	4⁺	⩽0,06	0,2	2,58	1,145	0,07
2⁺	1122	2⁺	1,85	2,0	1,43	0,36	1,43
	1222	0⁺	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
1332	1003	4⁺	0,63	0,8	0	2,5	0,4
3⁺	1232	2⁺	1,0	1,0	0	1,0	1,0
1258,4	929	4⁺	1,55	$I=2$ 0,1	1,8	3,23	0,049
				$I=3$ 0,8	0	2,5	0,4
2⁺	1157,3	2⁺	1,0	$I=2$ 1,0	1,0	1,0	1,0
				$I=3$ 1,0	0	1,0	1,0

ные состояния ядер с энергией возбуждения ~ 1 MeV, имеющие спин и квантовое число K, равные 2^+, на основании обобщенной модели ядра интерпретируются как γ-колебательные состояния. В случае W^{182} таким возбужденным состоянием является уровень с энергией возбуждения 1222 keV ($I = 2^+$, $K = 2^+$). Возбужденный уровень с энергией 1332 keV ($I = 3^+$, $K = 2^+$) следует тогда интерпретировать как первое вращательное состояние полосы, имеющей начальное состояние на уровне с энергией возбуждения 1222 keV. Следующие вращательные состояния этой полосы должны иметь спины 4^+, 5^+, ...

Сравнение экспериментальных и вычисленных по работе Давыдова соотношений $B(E2)$ для γ-переходов с энергиями 929 и 1158,3 keV указывает на то, что уровень с энергией возбуждения 1258,4 keV не может рассматриваться как вращательный уровень неаксиального ядра. Сравнение с результатами вычислений по правилу Алага дает возможность выбрать для этого уровня спин $I = 2$ и квантовое число $K = 0$. Исходя из этих величин I и K и из соотношения $B(E2)$ для γ-переходов с энергиями 929 и 1158,3 keV, состояние с энергией возбуждения 1258,4 keV следует рассматривать как первый вращательный уровень полосы, имеющей начальным состоянием β-колебательный уровень с $I = 0^+$ и $K = 0^+$. Следующие возбужденные уровни этой полосы должны иметь спины 4^+, 6^+, ... В работе [10] есть указание на наличие у ядра W^{182} возбужденного уровня с энергией 1500,8 keV (спин 4^+). Если принять, что этот уровень является следующим вращательным уровнем предполагаемой полосы, то можно вычислить энергии уровней со спинами 0^+ и 6^+. Они оказались равными 1154,4 и 1882,4 keV, соответственно. Уровень с энергией возбуждения 1154,4 keV ни в работе [10], ни в нашей работе обнаружен не был; это обусловлено, по-видимому, малой вероятностью его образования при K-захвате в ядре Re^{182} и при β-распаде Ta^{182}, а также в результате каскадных γ-переходов в ядре W^{182}.

Авторы работы [10] обнаружили у ядра W^{182} возбужденные уровни с энергиями 1810,1 (6^+) и 1961,3 keV (спин 6). Один из этих уровней (вероятнее, первый) можно считать вращательным уровнем со спином 6^+ предполагаемой полосы.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Д. А. Варшаловичу за обсуждение результатов работы.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Литература

1. Слив Л. А., Банд И. М., Таблицы коэффициентов внутренней конверсии гамма-излучения, ч. I. K-оболочка.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1956.
2. Слив Л. А., Банд И. М., Таблицы коэффициентов внутренней конверсии гамма-излучения, ч. II. L-оболочка.—Изд. АН СССР, М.—Л., 1958.
3. Murray J., Boehm F., Marmier P., Du Mond J., Phys. Rev., **97**, 1007 (1955).
4. Fowler C., Kruse H., Keshishian V., Klotz K., Mellor G., Phys. Rev., **94**, 1082 (1954).
5. Сумбаев О. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 987 (1957).
6. Воинова Н. А., Джелепов Б. С., Жуковский Н. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 828 (1959).
7. Давыдов А. С., Филиппов Г. Ф., Ж. эксперим. и теор. физ., 35, 440 (1958).
8. Давыдов А. С., Филиппов Г. Ф., Ж. эксперим. и теор. физ., **36**, 1788 (1959).
9. Alaga G., Alder K., Bohr A., Motelson B., Kgl. Danske vid. selskab. Mat. fys. medd., **29**, *9* (1955).
10. Gallagher C. J., Rasmussen J. R. and. J. O., Phys. Rev., **112**, 1730 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Ю. П. ГАНГРСКИЙ, Г. М. ГУСИНСКИЙ и И. Х. ЛЕМБЕРГ

ИССЛЕДОВАНИЕ СХЕМЫ РАСПАДА $Bi^{212} \to Po^{212}$ ПРИ ПОМОЩИ α—γ- и γ—γ-СОВПАДЕНИЙ

Введение

Ядро Po_{84}^{212} представляет большой интерес для ядерной спектроскопии, так как оно имеет два протона и два нейтрона сверх заполненных оболочек. Исследование уровней Po_{84}^{212} представляет большие трудности. Это ядро α-радиоактивно с периодом полураспада $3 \cdot 10^{-7}$ сек; поэтому для его изучения неприменим целый ряд методов, таких как кулоновское возбуждение, резонансное рассеяние, неупругое рассеяние нейтронов.

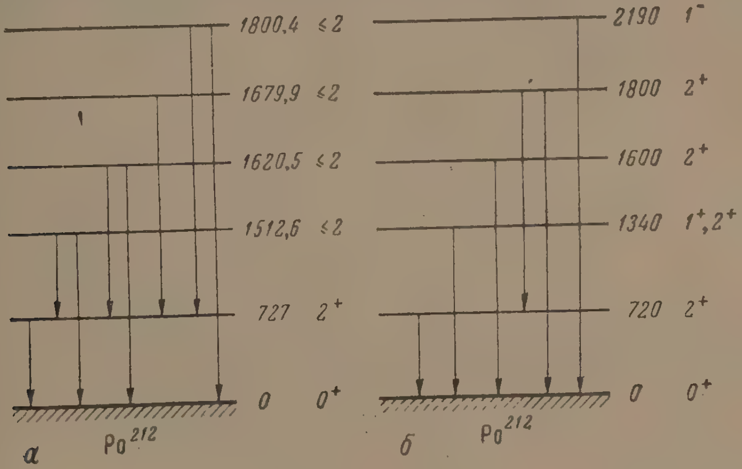


Рис. 1. Схемы уровней Po^{212}: *а* — приведенная в работе [1]; *б* — согласно работе [2]

Единственным источником сведений является β-распад Bi^{212}, который идет как на основное, так и на возбужденные состояния Po^{212}. Но Bi^{212} кроме β-распада испытывает еще и α-распад, переходя в Tl^{208}, который в свою очередь распадается в Pb^{208}; β- и γ-спектры Bi^{212} очень сложны (более 20 γ-линий и более 10 β-переходов), а γ-линии, относящиеся к Po^{212}, имеют малую интенсивность, так как β-распад Bi^{212} идет главным образом в основное состояние Po^{212}. Поэтому, несмотря на большое число исследований, посвященных Bi^{212}, до сих пор однозначно не установлена схема уровней Po^{212}. В последних работах, посвященных этому вопросу, приводятся отличающиеся друг от друга схемы уровней Po^{212}. На рис. 1, *а* приведена схема уровней Po^{212}, полученная в результате исследования спектра конверсионных электронов Bi^{212} [1], на рис. 1, *б* — схема уровней, проявляющихся при β-распаде Bi^{212} [2]. Видно, что совпадают лишь уровни 727 и 1800 keV. Некоторые сведения дает изучение длиннопробежных α-частиц Po^{212}. Найдены три группы длиннопробежных α-частиц с энергиями 9,488; 10,417 и 10,536 MeV [3]. Так как энергия α-частиц, испускаемых с основного состояния Po^{212}, составляет 8,777 MeV, то приведенные выше группы α-частиц испускаются с уровней 727, 1678 и 1800 keV.

Исследование α—γ- и γ—γ-совпадений Bi^{212}

При изучении γ-спектра Bi^{212} нами был использован тот факт, что дочерний изотоп Po^{212} имеет очень малый период полураспада — $3\cdot10^{-7}$ сек. Энергия испускаемых им α-частиц 8,78 MeV, и их легко отделить от α-частиц, испускаемых Bi^{212} (энергия последних не превышает 6,09 MeV). Поэтому γ-кванты, идущие с возбужденных уровней Po^{212}, будут находиться в совпадениях с α-частицами Po^{212}. В нашей работе исследовался спектр γ-лучей Bi^{212}, совпадающих по времени с α-частицами с $E = 8{,}78$ MeV. Разрешающее время схемы совпадений составляло $2\cdot10^{-6}$ сек, что в семь раз больше времени жизни Po^{212}, поэтому эффективность совпадений близка к 100%. α-частицы регистрировались кристаллом CsJ — Tl толщиной 2 мм, а γ-кванты — кристаллом NaJ — Tl размером 40×40 мм. Спектр α — γ-совпадений, снятый при помощи 52-канального амплитудного анализатора, приведен на рис. 2. Для сравнения на рис. 3 показан γ-спектр Bi^{212}, полученный на одиночном сцинтилляционном γ-спектрометре. Из рис. 2 видно, что благодаря α — γ-совпадениям из сложного γ-спектра Bi^{212} можно выделить γ-линии, относящиеся к Po^{212} с энергиями 727, 893, 1073 и 1620 keV.

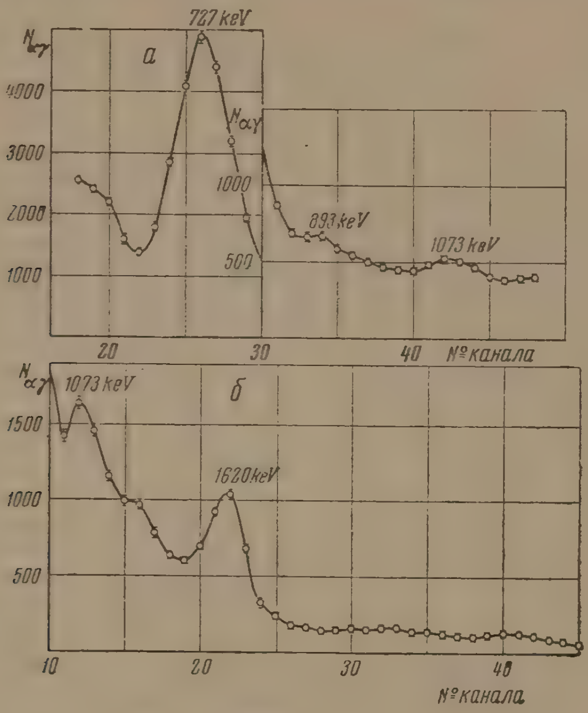


Рис. 2. Спектр γ-лучей Bi^{212}, дающих совпадения с α-частицами 8,78 MeV: *а* — область 500 ÷ 1200 keV; *б* — область 1200 ÷ 2600 keV

Исследовался также спектр γ-лучей, находящихся в совпадении с γ-квантами 727 keV (рис. 4). В спектре видны γ-линии с энергиями 586, 727, 786, 860, 893, 952 и 1073 keV. Очевидно, что не все они принадлежат Po^{212}, так как линия 727 keV, на которую настроен канал дискриминатора, лежит на фоне интенсивной линии 2614 keV, принадлежащей Pb^{208}. Следовательно, и некоторые из отмеченных γ-переходов принадлежат Pb^{208}. Для проверки этого канал дискриминатора был установлен на участок спектра с энергией 1200 keV. В полученном спектре (рис. 5) видны γ-линии с энергией 586 и 860 keV, которые, очевидно, принадлежат Pb^{208}. Остальные γ-линии в спектре не наблюдались; поэтому можно утверждать, что γ-линии с энергиями 727, 786, 893, 952 и 1073 keV относятся к Po^{212}. Зная эффективность кристалла NaJ — Tl к γ-квантам разной энергии, можно определить интенсивности указанных выше γ-линий по отношению к γ-линии 727 keV. Эти данные приведены в табл. 1. Можно также найти число γ-квантов данной энергии на распад, т. е. на одну α-частицу из простого соотношения

$$\frac{N_{\gamma_0}}{N_{\alpha_0}} = \frac{N_{\alpha\gamma}}{N_\alpha \varepsilon_\gamma},$$

где N_{γ_0} — число γ-квантов данной энергии, испускаемых Bi^{212}; N_{α_0} — число α-частиц, испускаемых Po^{212}; N_α — число зарегистрированных α-частиц; $N_{\alpha\gamma}$ — число зарегистрированных γ-квантов данной энергии в совпадениях с α-частицами; ε_γ — эффективность регистрации γ-квантов данной энергии.

Значения $N_{\gamma_0}/N_{\alpha_0}$ длл всех γ-линий также приведены в табл. 1.

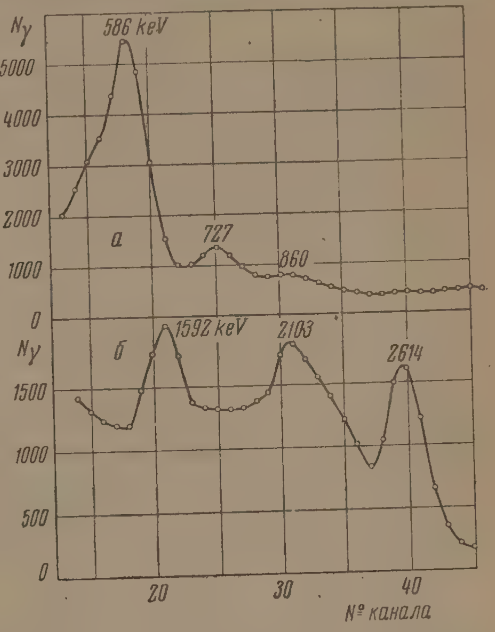


Рис. 3. γ-спектр Bi^{212}: *а* — область 500 ÷ ÷ 1200 keV; *б* — область 1200 ÷ 2600 keV

Используя эти данные, можно построить схему уровней Po^{212}: γ-лучи 727 keV, как самые интенсивные и дающие совпадения с другими γ-квантами четырех энергий, по-видимому, соответствуют переходу с первого уровня Po^{212} в основное состояние; γ-лучи 786, 893, 952 и 1073 keV соответствуют переходам с уровней 1513, 1620, 1679 и 1800 keV на первый уровень с энергией 727 keV; γ-линия 1620 keV соответствует прямому переходу с уровня 1620 keV на основное состояние Po^{212}. Найденные таким образом уровни полностью совпадают с уровнями, приведенными в работе [1], и не соответствуют уровням, полученным в работе [2] (фиг. 1, *а* и *б*).

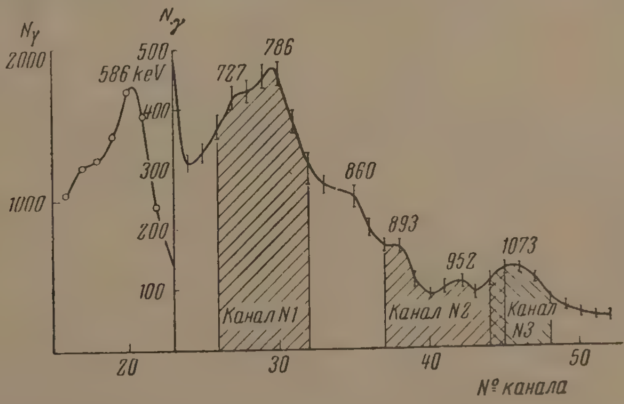


Рис. 4. Спектр γ-лучей, дающих совпадения с γ-квантами 727 keV

Зная число γ-квантов на распад, можно определить долю β-переходов на соответствующие уровни Po^{212}. Эти данные приведены в табл. 2.

Все значения $\lg(f\tau)$ — одного порядка и соответствуют запрещенному β-распаду первого порядка. При таких β-переходах меняется четность, а спин изменяется не более чем на две единицы. Известно, что спин основного состояния Bi^{212} — 1^- [4]. Поэтому квантовые характеристики уровней Po^{212} могут иметь значения 0^+, 1^+, 2^+ и 3^+.

В работе [1] приведены интенсивности конверсионных линий Po^{212}. Путем сравнения их с интенсивностями γ-линий, найденными в нашей работе, можно определить коэффициенты конверсии для соответствующих переходов. Значения коэффициентов конверсии, найденные таким способом, а также теоретические для различных мультипольностей переходов, взятые из работы [5], приведены в табл. 3.

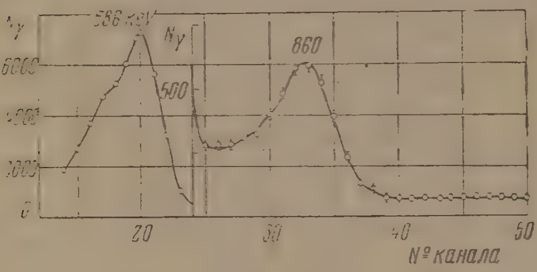


Рис. 5. Спектр γ-лучей, дающих совпадения с γ-квантами энергии ~ 1200 keV

Из сравнения экспериментальных значений коэффициентов конверсии с теоретическими видно, что переход с энергией 727 keV — типа $E2$, переход с энергией 1073 keV — смесь $E2$ и $M1$, а переходы с энергиями 786 и 1620 keV — типа $M1$. Для переходов 893 и 952 keV значения α_K определены с большой погрешностью, так как эти γ-лучи наименее интенсивны. Поэтому из значений α_K нельзя сделать заключения о характере перехода.

Таблица 1

Энергии и интенсивность γ-линий, соответствующих переходам в Po^{212}

Энергия γ-линий, keV	Интенсивность по отношению к линии 727 keV, %	Число γ-квантов на 100 распадов
727	100	10
786	10	1
893	2	0,2
952	1,5	0,15
1073	5	0,5
1620	20	2

Таблица 2

Интенсивности β-компонент Bi^{212}

Энергия β-перехода, keV	Энергия уровня, на который идет β-распад, keV	Интенсивность компоненты, %	lg (fτ)
2250	0	87,8	7,3
1523	727	8,35	7,6
738	1513	1	7,4
630	1620	2,2	6,8
571	1679	0,15	7,9
450	1800	0,5	7,1

Таблица 3

Определение коэффициентов конверсии переходов в Po^{212}

Энергия перехода, keV	Интенсивность на 100 распадов		$\alpha_{K\,\text{эксп}}$	$\alpha_{K\,\text{теор}}$				Мультипольность перехода
	линии конверсионных электронов	γ-линии		$E1$	$M1$	$E2$	$M2$	
727	0,1	10	0,01	0,0036	0,035	0,0096	0,084	$E2$
786	0,05	1,0	0,05	0,0030	0,034	0,009	0,08	$M1$
893	0,014	0,2	0,07	0,0025	0,020	0,0075	0,06	—
952	0,01	0,15	0,07	0,0020	0,018	0,0060	0,05	—
1073	0,006	0,5	0,01	0,0018	0,016	0,0056	0,038	$E2+M1$
1620	0,013	2,0	0,0065	0,0011	0,0057	0,0027	0,013	$M1$

Исследование γ—γ-угловой корреляции

С целью установления значений спинов уровней и мультипольностей переходов нами исследовалась угловая корреляция каскадных γ-квантов 786÷727 и 1073÷727 keV. Экспериментальная установка состояла из двух сцинтилляционных счетчиков с кристаллами NaJ — Tl размером 40 ×

×40 мм и ФЭУ-11, включенных в схему быстро-медленных совпадений с разрешающим временем $2 \cdot 10^{-8}$ сек. Боковые поверхности кристаллов были защищены свинцом толщиной 1 см для защиты от рассеянных γ-квантов. Передние грани кристаллов находились на расстоянии 70 мм от источника.

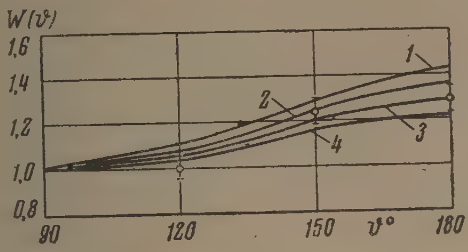


Рис. 6

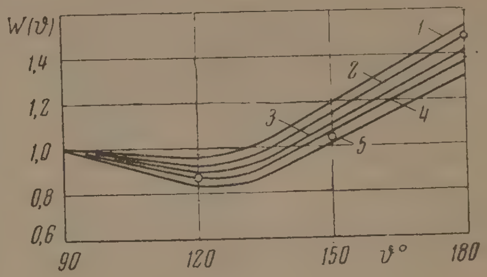


Рис. 7

Рис. 6. γ — γ-угловая корреляция; каскад 786 ÷ 727 keV. Кривые построены для переходов типа 2—2—0: *1* — $\delta = 0$; *2* — $\delta = -0{,}05$; *3* — $\delta = -0{,}1$; *4* — $\delta = -0{,}125$

Рис. 7. γ — γ-угловая корреляция; каскад 1073 ÷ 727 keV. Кривые построены для переходов типа 2—2—0: *1* — $\delta = 2$; *2* — $\delta = 2{,}5$; *3* — $\delta = 3$; *4* — $\delta = 3{,}5$; *5* — $\delta = 5$

Угловое разрешение счетчиков (полуширина аннигиляционной линии с препаратом Zn^{65}) составляло 25°. При исследовании каскада 786÷723 keV положение канала дискриминатора (канал № 1) было одинаковым для обоих счетчиков (рис. 4). Видно, что примерно половину площади занимает суммарный пик 727÷786 keV, а половину — фон от γ-линий 860, 893, 952, 1073 и 2614 keV. Вклад от этих линий искажает угловую корреляцию интересующих нас γ-квантов. Для учета этого вклада использовался третий дискриминатор, канал которого устанавливался так, чтобы в него попадали участки от фотопиков или комптоновских распределений фоновых γ-линий (канал № 2), причем интенсивности их в обоих каналах были примерно одинаковы. Очевидно, разность между числом совпадений в каналах № 1 и № 2 и представляет искомый эффект. При исследовании каскада 1073÷727 keV канал одного дискриминатора настраивался на линию 727 keV (канал № 1), а другого — на γ-линию 1073 keV (канал № 3). Из рис. 4 видно, что γ-линия 1073 keV находится на фоне, равном эффекту. Поэтому, как и в предыдущем случае, канал третьего дискриминатора устанавливался справа от пика 1073 keV, и искомый эффект определялся как разность числа совпадений в этих каналах.

Результаты измерений γ — γ-угловой корреляции представлены на рис. 6—7. Из значений коэффициента конверсии для перехода 727 keV и из систематики первых уровней четно-четных ядер следует, что квантовые характеристики уровня 727 keV — 2^+. Из вероятностей β-переходов на уровни 1513 и 1800 keV следует, что спины этих уровней могут иметь значения 0^+, 1^+, 2^+ и 3^+. С уровня 1800 keV наблюдались длиннопробежные α-частицы, поэтому из сохранения полного момента и четности при α-распаде возможны лишь значения спинов 0^+ и 2^+.

Для сравнения с экспериментальными данными были вычислены по данным работы [6] теоретические функции угловой γ — γ-корреляции:

$$W(\vartheta) = 1 + \alpha_2\beta_2 a_2 \cdot P_2(\cos\vartheta) + \alpha_4\beta_4 a_4 P_4(\cos\vartheta),$$

где $P_{2,4}(\cos\vartheta)$ — полиномы Лежандра; $a_{2,4}$ — коэффициенты при полиномах Лежандра; $\alpha_{2,4}$, $\beta_{2,4}$ — поправочные коэффициенты на угловое разрешение обоих счетчиков.

Вычисление коэффициентов $\alpha_{2,4}$ и $\beta_{2,4}$ производилось по методу, изложенному в работе [7]. Функции $W(\vartheta)$ были вычислены для последовательностей спинов 0—2—0, 1—2—0, 2—2—0 и 3—2—0. В первом случае оба перехода типа $E2$, а в остальных случаях первый переход может быть либо $E2$, либо $M1$, либо их смесью. В этих случаях функции $W(\vartheta)$ вычислялись как для чистых $E2$- и $M1$-переходов, так и для их смесей. Как видно из рис. 6 и 7, сравнение вычисленных функций $W(\vartheta)$ с экспериментальными данными показывает, что каскаду $786 \div 727$ keV соответствует последовательность спинов 2—2—0. Переход 786 keV является смешанным с отношением интенсивностей $E2$ и $M1$ $\delta^2 = 0{,}01 + 0{,}005$, причем $\delta < 0$. Каскаду 1073—723 keV соответствует последовательность спинов 2—2—0, причем $\delta^2 = 10 \pm 6$ и $\delta > 0$. Экспериментальные данные для обоих каскадов нельзя объяснить последовательностью спинов 1—2—0 или 3—2—0 при любых значениях δ. Итак, в результате исследования $\gamma - \gamma$-угловой корреляции уровням 1513 и 1800 keV можно приписать спин 2^+. Каскадный переход с уровня 1512 keV в основном типа $M1$ (интенсивность $E2$ всего 1%), а с уровня 1800 keV — в основном $E2$ (интенсивность $M1$ составляет около 10%).

Оценка времен жизни уровней

Используя данные о длиннопробежных α-частицах, можно оценить времена жизни уровней, с которых испускаются α-частицы. Число испускаемых с уровня γ-квантов или α-частиц обратно пропорционально парциальному времени жизни уровня по отношению к данному типу распада, т. е. $N_\gamma / N_\alpha = \tau_\alpha / \tau_\gamma$, где N_γ и N_α — соответственно, числа испускаемых с уровня γ-квантов или α-частиц; τ_γ и τ_α — парциальные времена жизни уровня по отношению к испусканию γ-квантов или α-частиц. Обычно $N_\gamma \gg N_\alpha$, поэтому $\tau_\gamma \ll \tau_\alpha$ и время жизни уровня целиком определяется τ_γ. Значение τ_α можно найти из систематики α-спектров. Для четно-четных ядер при переходах между основными состояниями зависимость τ_α от энергии α-распада E_α представляет собой гладкую кривую, так как в этом случае изменение спина равно 0 и нет никаких факторов, ускоряющих или замедляющих α-распад. В нашем случае длиннопробежные α-частицы испускаются с возбужденных уровней Po^{212}, и изменение спина равно 2. Однако в работе [8] систематизированы переходы с изменением спина, равным 2, и показано, что в этом случае вероятность α-распада близка к вероятности α-распада между основными состояниями ядер, т. е. без изменения спина. Поэтому для определения τ_α можно воспользоваться значениями E_α при переходах между основными состояниями четно-четных ядер. Значения τ_α находились из графика зависимости $\lg \tau_\alpha = \frac{a}{\sqrt{E_\alpha}} + b$, который представляет прямую линию. Вычисленные значения τ_γ представлены в табл. 4. Для групп α-частиц, испускаемых с уровней 1512 и 1620 keV, даны верхние пределы их интенсивностей, равные 1,7 α-частиц на 10^6 распадов Po^{212}. Поэтому для уровней 1512 и 1620 keV приведены верхние пределы их времен жизни.

Таблица 4

Определение времен жизни τ_γ возбужденных состояний Po^{212}

Энергия уровня, kev	E_α, MeV	N_α	τ_α, сек	τ_γ, сек
727	9,700	$35 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$2{,}5 \cdot 10^{-12}$
1512	10,480	$<1{,}7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$<10^{-13}$
1620	10,590	$<1{,}7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$<10^{-14}$
1679	10,650	$20 \cdot 10^{-6}$	10^{-10}	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$
1800	10,780	$170 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-12}$

Измеренные времена жизни можно сравнить с вычисленными согласно одночастичной модели ядра. В табл. 5 приведены значения τ_γ, вычисленные для различных мультипольностей переходов между уровнями.

Из угловой γ — γ-корреляции и значения коэффициента конверсии найдено, что переход 727 keV — типа $E2$. Из сравнения опытного и теоретического значения τ_γ видно, что этот переход ускорен в 20 раз, что характерно для переходов с первых уровней четно-четных ядер. Измеренные времена жизни уровней 1679 и 1800 keV согласуются с теоретическими при условии $E2$-переходов с этих уровней на первый уровень. Для уровней 1512 и 1620 keV верхние пределы времен жизни находятся в согласии с теоретическими, если с уровня 1512 keV имеет место каскадный переход $M1$, а с уровня 1620 keV — прямой переход $M1$.

Таблица 5

Вычисленные значения τ_γ для различных мультипольностей переходов

Энергия, kev		τ_γ, сек		
уровня	перехода	$E1$	$M1$	E
727	727	$5 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$
1512	786	$4 \cdot 10^{-16}$	$0,7 \cdot 10^{-13}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$
1620	893	$2,5 \cdot 10^{-16}$	$0,5 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-11}$
	1620	$0,5 \cdot 10^{-16}$	$0,8 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
1679	952	$2 \cdot 10^{-16}$	$0,4 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
1800	1073	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$0,3 \cdot 10^{-13}$	$8 \cdot 10^{-12}$

Обсуждение результатов

Значения квантовых характеристик возбужденных состояний Po^{212} можно определить из четырех независимых источников:

1) по значениям lg $(f\tau)$ для переходов на возбужденные уровни Po^{212};

2) по значениям коэффициентов конверсии;

3) по γ — γ-угловой корреляции;

4) по временам жизни уровней.

Из всех четырех источников следует, что квантовые характеристики первого уровня (727 keV) — 2^+. Спин второго уровня (1513 keV) на основании опытов по γ — γ-угловой корреляции — 2^+, причем каскадный переход в основном — типа $M1$, что подтверждается значениями коэффициента конверсии и времени жизни состояния. Прямой переход с этого уровня нами не обнаружен, и его вероятность составляет менее 30% от вероятности каскадного перехода. Квантовые характеристики уровня 1620 keV, по-видимому, 1^+, так как из значения коэффициента конверсии перехода с этого уровня на основное состояние следует, что этот переход — типа $M1$. Это значение спина подтверждается также отсутствием длиннопробежных α-частиц, испускаемых с этого уровня. Выше уже упомина-

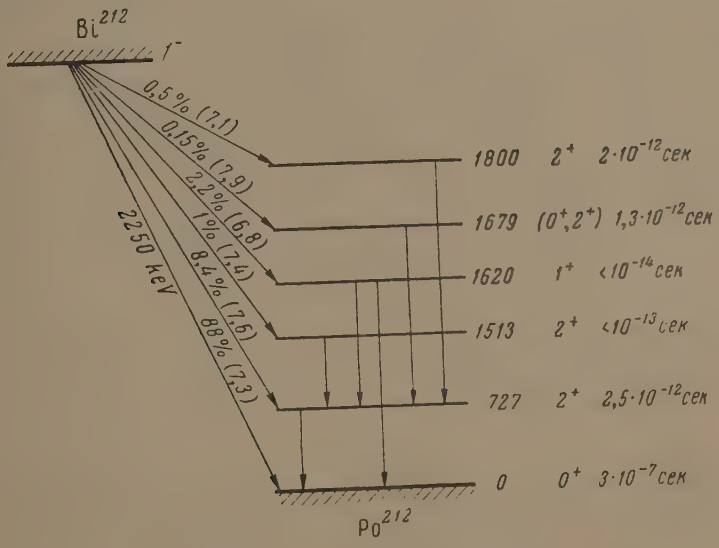


Рис. 8. Схема распада Bi^{212}

лось, что из-за сохранения полного момента количества движения и четности α-распад на основное состояние Pb^{208} (0^+) может идти только с уровней, имеющих четный спин и положительную четность. Уровень 1679 keV может иметь характеристики 0^+ или 2^+, так как с этого уровня испускаются длиннопробежные α-частицы, и время жизни подтверждает эти значения спинов. Наконец, спин и четность уровня 1800 keV 2^+. Это следует из данных по γ — γ-угловой корреляции, значения коэффициента конверсии для каскадного перехода и времени жизни этого состояния.

На рис. 8 приведена схема распада $Bi^{212} \rightarrow Po^{212}$, построенная в результате описанных выше измерений и обсуждения экспериментальных данных. Наши данные подтверждают схему уровней Po^{212}, предложенную в работе [1], и противоречат результатам работы [2], где исследовались β — α-совпадения, и работы [9], где изучались α — γ- и γ—γ-совпадения. Спектр α — γ-совпадений, по данным работы [9], содержит в основном те же линии, что и отмеченные в нашей работе, за исключением γ-линии 2200 keV, которая у нас не обнаружена; γ — γ-совпадения в работе [9] выполнены с интегральными дискриминаторами, поэтому вклад фоновых линий весьма значителен. Кроме того, в работе [9] использовался источник радиотория Th^{228}, возможно, загрязненный посторонними примесями. Вследствие этого схема уровней Po^{212}, предложенная в работе [9], не является достаточно обоснованной.

В заключение авторы выражают благодарность А. П. Гринбергу за помощь в расчетах теоретических функций $W(\vartheta)$ для различных значений спинов и смеси мультипольностей переходов.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Литература

1. Сергеев А. Г., Крисюк Э. М., Латышев Г. Д., Трофимов Ю., Ременный А., Ж. эксперим. и теор. физ., 33, 1140 (1957).
2. Burde J., Rozner B., Phys. Rev., 107, 531 (1957).
3. Rytz A., J. rech. Centre nat. rech. scient. Labs Bellevue, 25, 254 (1953).
4. Horton J., Phys. Rev., 101, 717 (1956).
5. Слив Л. А., Банд И. М., Таблицы коэффициентов внутренней конверсии гамма-излучения, ч. I.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1956.
6. Biedenharn L. C., Rose M. E., Rev. Mod. Phys., 25, 729 (1953).
7. Алхазов Д. А., Лемберг И. Х., Гринберг А. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., 17, 487 (1953).
8. Rasmussen J. O., Phys. Rev., 113, 1593 (1959).
9. Chinaglia B., Demichelis F., Nuovo cimento, 8, 365 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

В. В. ТУЧКЕВИЧ, В. А. РОМАНОВ и М. Г. ИОДКО

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ КОНВЕРСИОННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ Lu^{170} и Lu^{172}

Исследование уровней Yb^{170} и Yb^{172} представляет большой интерес в связи с возможностью получить сведения о возбужденных уровнях четно-четных ядер выше 1 MeV. Исследование спектров излучений Lu^{170} и Lu^{172} проводилось в ряде работ [1—8], где изучался спектр электронов внутренней конверсии, а также γ-спектр на сцинтилляционном спектрометре. Полученные значения энергий переходов позволили составить схему распада Lu^{172} [4].

Мы проводили измерения относительных интенсивностей конверсионных линий на спектрометре с двойной фокусировкой при полуширине линий 0,25÷0,35% и телесном угле 0,1÷0,2%. В качестве источника использовалась лютециевая фракция, выделенная из танталовой мишени, облученной протонами с энергией 660 MeV. Размер источника 5 × 1 мм.

1. **Lu^{172}**. Полученные в настоящей работе относительные интенсивности конверсионных линий в спектре Lu^{172} совместно с относительными интенсивностями γ-линий, приведенными в работе [2], позволяют вычислить коэффициенты внутренней конверсии для ряда переходов и оценить мультипольности этих переходов. Конечно, к полученным таким образом коэффициентам внутренней конверсии необходимо относиться с осторожностью, так как относительные интенсивности γ-линий были измерены на сцинтилляционном спектрометре, разрешающая способность которого невелика, а спектр Lu весьма сложен.

В табл. 1 приведены энергии и относительные интенсивности конверсионных линий в спектре Lu^{172}, энергии и относительные интенсивности λ-линий, взятые из работы [2], а также вычисленные коэффициенты внутренней конверсии. Погрешность в определении относительных интенсивностей ~ 10% для сильных конверсионных линий. Для слабых линий точность значительно хуже. Погрешность в определении энергий конверсионных линий для переходов с энергией до 1 MeV ~0,1%. Для переходов с энергией > 1 MeV она составляет 0,3÷0,5%. Нормировка относительных интенсивностей проводилась по α_L перехода с энергией 181,6 keV. Значение α_L в этом случае находилось интерполяцией данных таблиц Слива и Банд [9].

С небольшими изменениями и добавлениями (по сравнению с работой [4]) схема уровней Yb^{172} приведена на рис. 1. В связи с тем, что мультипольность переходов в большинстве случаев точно установить не удается, анализ схемы уровней проводить очень трудно. Но, как нам кажется, это все же необходимо сделать, так как анализ, пусть даже самый грубый, позволит обратить внимание на существенные расхождения схемы с теоретическими результатами и покажет, какие экспериментальные данные требуется уточнять в первую очередь.

Хорошо известны уровни первой ротационной полосы Yb^{172} 78,7 (2^+) и 260,3 (4^+) keV. Отношение энергий $E_{4+}/E_{2+} = 3{,}31$ соответствует наблюдаемым отношениям для ядер в этой области Z. Уровень 6^+ должен иметь энергию ~ 550 keV, т. е. переход из этого состояния в состояние

Таблица 1

Энергии переходов, интенсивности конверсионных линий и коэффициенты конверсии переходов Yb^{172}

E, keV	I_K*	I_L	I_M	Энергия по [2], keV	Интенсивность по [2] в наших единицах	α_K	$I^{**}_{\text{полн}}$
78,7	1300±100	2700±60	700±100	79±2	1557	0,81	4830
90,6	500±30	600	140±10	—	—	—	1550
112,3		100	25±5	113±3	750	—	~130
181,6	195±5	100	24,5±0,5	181±5	806	0,24	1100
203,3	36,5±0,8	11,1±0,3	5,8±0,3	203±5	528	6,9(—2)	310
269,8	13,3±0,4	2,3±0,2	<1,7	—	—	—	—
279,5	4,5	1,1	—	—	—	—	~74
318,8	1,3	—	—	—	—	—	—
323,8	8,6±0,5	1,7±0,1	0,8	325	—	—	—
372,3	6,3±0,1	1,2	—	370±5	556	1,1(—2)	(560)
377,4	1,2	—	—	—	—	—	—
399,6	1,9±0,2	—	—	—	—	—	—
410,3	4,9±0,3	1,3	—	—	—	—	—
482,1	1,2±0,1	0,7	—	—	—	—	~380
485,8	1,2±0,15	—	—	—	—	—	30—220
490,0	3,5±0,4	—	—	—	—	—	100—230
527,9	4,5±0,2	1,4±0,2	—	525±10	528	8,5(—3)	(530)
539,7	1,7	0,3	—	—	—	—	60÷360
576,6	0,5	—	—	—	—	—	20÷120
594,0	0,74	—	—	—	—	—	~200
626,4	1,6±0,2	0,4	—	—	—	—	—
630,0	0,65	<0,58	—	—	—	—	30÷200
696,7	3,6±0,3	0,8+0,1	0,38	—	—	—	—
809,4	6,2±0,2	1,2±0,1	0,47	820±7	258	2,4(—2)	(260)
815,6	0,71	—	—	—	—	—	—
899,9	10,1±0,2	1,5+0,2	0,36	900±5	722	1,4(—2)	(720)
911,2	3,0±0,1	0,54	0,2	—	—	—	155—1960
928,1	1,2	—	—	—	—	—	—
986,3	0,4	<0,2	—	—	—	—	—
1002	0,9±0,2	<1,0	—	—	—	—	62—760
1094	7,2±0,2	1,4±0,1	—	1090±10	1446	5,0(—3)	590—6580
1113	0,54	<0,40	—	—	—	—	—

---

* Ошибки характеризуют повторяемость результата в разных измерениях.

** Величины интенсивности, заключенные в скобки, взяты по работе [2].

4^+ должен иметь энергию ~ 290 keV. В спектре Lu^{172} имеется переход с энергией 279,5 keV. Отношение $(K/L)_{\text{эксп.}} \approx 4$ несколько больше теоретического для $E2$-перехода, но так как переход сравнительно слабый, ошибки в определении K/L могут быть довольно большими; $(K/L)_{\text{теор}}$ для $E2$-перехода с такой энергией равно 2,9. В этом случае, если переход 279,5 keV связан с первой ротационной полосой, энергия предполагаемого уровня 6^+ должна быть равна 539,8 keV, а $E_{6^+}/E_{2^+} = 6{,}88$.

Вторая ротационная полоса построена на уровне с энергией 1172 keV. Экспериментальное отношение разностей энергий первых уровней в этой полосе равно 2,44. Поскольку имеются прямые переходы между этими уровнями, отношение энергии уровней установлено довольно точно. Теоретические значения отношений, рассчитанные по формуле

$$E = E^{(0)} + E^{(1)}\,[I\,(I+1)] + E^{(2)}\,[I\,(I+1)]^2$$

для разных K (2,32 для $K = 2$; 2,23 для $K = 3$ и 2,19 для $K = 4$), указывают, что наиболее вероятная величина K для этой полосы равна 3. С уровня 1172 keV на уровни основной ротационной полосы замечено два перехода с энергиями 911 и 1094 keV.

Мультипольность переходов установить трудно. Для перехода 911 keV известно только $(K/L)_{\text{эксп}} = 5{,}6$, а в этой области энергий отношение K/L мало чувствительно к изменению мультипольности. Для перехода 1094 keV известен α_K, вычисленный из наших данных и данных Дильмана и др. [2] ($\alpha_K = 5 \cdot 10^{-3}$). Теоретические значения α_K для переходов с такой энергией, полученные интерполяцией значений таблиц [9], следующие: $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ ($E1$); $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ ($E2$); $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ ($E3$); $4{,}9 \cdot 10^{-3}$ ($M1$); $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ ($M2$); $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ ($M3$). Таким образом, значение α_K не исключает переходы $E2$, $E3$, $M1$, а также $M1 + E2$ и $E1 + M2$. Это не противоречит предположению, что для второй ротационной полосы $K = 3$. В этом случае переходы должны быть либо $M1 + E2$, либо $E1 + M2$. Для второй ротационной полосы $K = 2$ исключается еще и по той причине, что с уровня 1172 keV имеется переход на уровень 260,3 keV, а переход в основное состояние не замечен, тогда как при $K = 2$ переход в основное состояние по интенсивности не должен быть малым, так как отношение приведенных вероятностей этих переходов следующее:

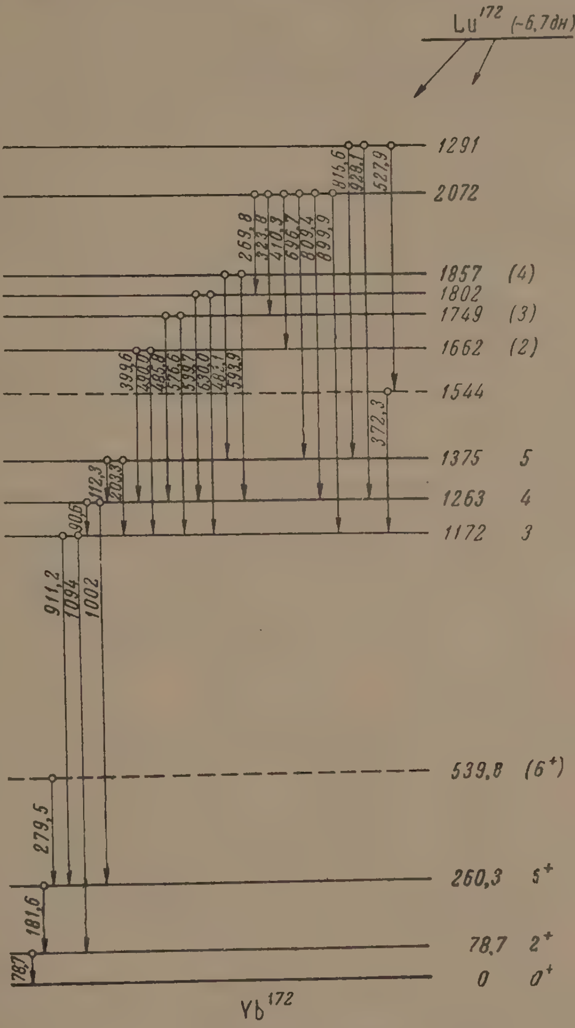

Lu^{172} (~6,7дн)
1291
2072
1857 (4)
1802
1749 (3)
1662 (2)
1544
1375 5
1263 4
1172 3
539,8 (6$^+$)
260,3 5$^+$
78,7 2$^+$
0 0$^+$
415,6
928,1
527,9
269,8
323,8
410,3
596,7
809,4
899,9
399,6
490,0
485,8
576,6
589,7
630,0
482,1
593,9
372,3
112,3
203,3
90,5
911,2
1094
1002
279,5
181,6
78,7
Yb^{172}

Рис. 1. Схема распада Lu^{172}

$$\frac{B\,(E\;2{,}22 \rightarrow 40)}{B\,(E\;2{,}22 \rightarrow 00)} \approx 0{,}07.$$

В случае $K=3$ интенсивность переходов в основное состояние должна быть мала. Спины уровней 1263 и 1375 keV — очевидно, 4 и 5, соответственно, а четность такая же, как четность уровня 1172 keV. Переход 90,6 keV типа $M1 + E2$. В работе [3] был найден состав смеси 30% $M1$ + 70% $E2$. Кроме перехода 90,6 keV из состояния с энергией возбуждения 1263 keV, имеется довольно слабый переход 1002 keV в состояние 4^+ основной ротационной полосы, что не противоречит принятым значениям спинов. С уровня 1375 keV идут переходы с энергией 112,3; 203,3 keV и, возможно, 1113 keV (энергия перехода 1113 keV меньше вычисленной по разностям энергий уровней примерно на 2 keV). Переход 203,3 keV — типа $E2$. Переход 112,3 keV, очевидно, смешанный ($M1 + E2$). В наших измерениях на конверсионные линии, связанные с этим переходом, накладываются более сильные линии, возникающие при распаде других изотопов. Поэтому целесообразно воспользоваться данными из работы [6]. По отношению $(L_{\text{I}} + L_{\text{II}})/L_{\text{III}}$, взятому из этой работы, видно, что переход в основном $E2$, а если и есть примесь $M1$, то она невелика.

Можно предположить, что уровни 1662, 1749 и 1857 keV образуют третью ротационную полосу. Прямые переходы между уровнями этой ротационной полосы не наблюдались, поэтому экспериментальное отношение энергий уровней, равное 2,26, не позволяет однозначно установить величину K для этой полосы. Возможны значения $K=2$ и $K=3$ (четность неизвестна). При таких предположениях можно попытаться оценить относительные интенсивности переходов с уровней этой ротационной полосы на уровни второй ротационной полосы. С уровня 1662 keV наблюдаются два перехода сравнительно небольшой интенсивности: 399,6 и 490,0 keV. Конверсионные линии с L-подоболочек для этих переходов не были замечены. Мультипольности переходов неизвестны. В табл. 2 приведены теоретические значения относительных интенсивностей, рассчитанные по работе [10], и экспериментальные отношения в предположении переходов различной мультипольности.

Соотношение интенсивностей в случае характеристик уровня $K=2$, $I=2$ можно согласовать с теоретическим при разумных соотношениях смеси разных мультиполей (~ 70% $E1$ + 30% $M2$). В случае характеристик уровня $K=3$, $I=3$ наблюдается расхождение экспериментальных и вычисленных интенсивностей почти в два раза. С уровня 1749 keV происходят переходы 485,8 и 576,6 keV. Считая, что этот уровень относится к третьей ротационной полосе, можно вычислить относительные интенсивности переходов.

Как видно из табл. 2—4, во всех случаях относительные интенсивности переходов с этой ротационной полосы ближе к теоретическим для $K=2$.

Характеристики уровня 1802 keV неизвестны. С уровня 2072 keV происходит шесть переходов на уровни второй и третьей ротационных полос. Для переходов 899,9 и 809,4 keV известны α_K.

Так как ошибки при определении α_K велики, мультипольность определяется неоднозначно. Не исключено, что эти переходы могут иметь мультипольности $E3$, $M1$, $M2$, $E1 + M2$ или $M2 + E3$. Вычисление относительных интенсивностей в этом случае, очевидно, не может дать много сведений, так как неизвестны даже примерные характеристики уровня.

В спектре Lu^{172} имеются два сравнительно сильных перехода, которые до сих пор нами не рассматривались. Энергии этих переходов — 372,3 и 527,9 keV. По данным [2], эти переходы совпадают по времени и примерно одинаковы по интенсивности. Сумма энергий этих переходов равна 900,2 keV, что почти совпадает с энергией 899,9 keV прямого перехода. Можно предположить, что через эти переходы идет разрядка с уровня 2072 keV до состояния с энергией 1172 keV. Промежуточный уровень имеет энергию либо 1544 keV, либо 1700 keV. По значениям КВК можно определить мультипольности переходов. Для перехода 372,3 keV наиболее вероятна мультипольность $E1$, но не исключена и $E2$. Для перехода

527,9 keV также наиболее вероятны значения мультипольности $E1$ или $E2$. Отношение K/L в этом случае соответствует переходу типа $E2$.

В последней графе табл. 1 приведены отношения полных интенсивностей переходов, вычисленные на основании относительных интенсивностей конверсионных линий и известных мультипольностей переходов.

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и теоретических отношений интенсивностей γ-переходов с уровня 1662 keV

Характеристики уровня	$\left(\frac{I_{\gamma_{399,6}}}{I_{\gamma_{490,0}}}\right)_{\text{теор}}$	$\left(\frac{I_{\gamma_{399,6}}}{I_{\gamma_{490,0}}}\right)_{\text{эксп}}$
$K=2;\ I=2$	$\frac{I_{\gamma_1}M2}{I_{\gamma_2}M2}=0{,}36$	$\frac{I_{\gamma_1}M2}{I_{\gamma_2}M2}=0{,}29$
$K=3;\ I=3$	$\frac{I_{\gamma_1}E1}{I_{\gamma_2}E1}=0{,}18$	$\frac{I_{\gamma_1}E1}{I_{\gamma_2}E1}=0{,}34$
$K=4;\ I=4$	$\frac{I_{\gamma_1}E1}{I_{\gamma_2}E1}=0{,}14$	

Таблица 3

Сравнение экспериментальных и теоретических отношений интенсивностей γ-переходов с уровня 1749 keV

Характеристики уровня	$\left(\frac{I_{\gamma_{485,8}}}{I_{\gamma_{576,6}}}\right)_{\text{теор}}$	$\left(\frac{I_{\gamma_{485,8}}}{I_{\gamma_{576,6}}}\right)_{\text{эксп}}$
$K=3;\ I=4$	$\frac{I_{\gamma_1}E1}{I_{\gamma_2}E1}=1{,}39$	$\frac{I_{\gamma_1}E1}{I_{\gamma_2}E1}=1{,}79$
$K=2;\ I=3$	$\frac{I_{\gamma_1}E1}{I_{\gamma_2}E1}=1{,}81$	

Таблица 4

Сравнение экспериментальных и теоретических отношений интенсивностей γ-переходов с уровня 1857 keV

Характеристики уровня	$\left(\frac{I_{\gamma_{482,1}}}{I_{\gamma_{593,9}}}\right)_{\text{теор}}$	$\left(\frac{I_{\gamma_{492,1}}}{I_{\gamma_{593,9}}}\right)_{\text{эксп}}$
$K=2;\ I=4$	$\frac{I_{\gamma_1}E1}{I_{\gamma_2}E1}=1{,}28$	$\frac{I_{\gamma_1}E1}{I_{\gamma_2}E1}=1{,}05$
$K=3;\ I=5$	$\frac{I_{\gamma_1}E1}{I_{\gamma_1}E1}=0{,}58$	

В тех случаях, когда мультипольность перехода точно не установлена, даны пределы, в которых может меняться полная интенсивность. Оценка полных интенсивностей позволяет сделать заключение, что при схеме распада, изображенной на рис. 1, K-захват ведет в основном на уровни 2072, 1857, 1802 и 1263 keV, т. е. уровни, спин которых, по-видимому, велик. Число переходов на уровень 1172 keV в наших единицах составляет ~ 4000. Интенсивность конверсионных K-линий $\gtrsim 2100$. Таким образом, общее число вакансий, образующихся на K-оболочке атома, ~ 6000 в наших единицах. Поскольку выход электронов Оже в этой области Z мал, число вакансий в данном случае характеризует интенсивность рентгеновых лучей, связанных с переходами на уровень 1172 keV и с конверсией на K-оболочке. По Дилману и др. [2], отношение интенсивностей $I_X/I_{\gamma 78,7} = 1000 : 56$. По нашим данным:

$$I_{\gamma\,78,7} = \frac{I_{L\,78,7}}{\alpha_{L\,78,7}} = 516.$$

Таким образом, интенсивность KX-лучей, связанных с распадом Lu^{172}, в наших единицах равна 10750. Из сравнения видно, что K-захват ведет в основном на возбужденные уровни Yb^{172} с энергией > 1 MeV, что не противоречит возможным значениям спина основного состояния Lu^{172} 3^-, 4^- (либо 4^-, 5^- [12], полученным из рассмотрения спина соседних ядер с нечетным A).

2. **Lu^{170}.** Исследование уровней Yb^{170} начато довольно давно. Из данных, полученных при изучении распада Tu^{170} ($T \sim 129$ дней), был известен первый возбужденный уровень с энергией 84,2 keV [7, 8]. Гораздо более полные сведения о схеме уровней Yb^{170} можно получить из распада Lu^{170} ($T \sim 2$ дня). Возможные значения спина и четности Lu^{170} 0^+, 7^+ (либо 1^-, 8^- [12]). Разность энергий материнского и дочернего ядра > 3 MeV.

Таблица 5

Энергии переходов в Yb^{170} и интенсивности конверсионных линий

Энерг перехо keV *	I_K**	I_L	Полная интенсивность	Мульти-польность
84,2	1400±200	7600	14300	$E2$
184,5	14,9	—	—	—
193,3	100	59	760	$E2$
222,7	11±2	~3	—	—
279,4	—	~4	—	—
282,9	8,5±0,3	1,8	—	—
286,5	3,3±0,4	—	—	—
382,1	~3,5	<1,8	—	—
(386,3	1,4	—	—	—
388,7	2,7	<1,3	—	—
396,1	4,6	~2	—	—
416,8)	1,5	—	—	—
419,6)	—	~1,8	—	—
455,2	~3	~1,2	—	—
487,3	1,7	—	—	—
511,7	1,4	—	—	—
543,9	<7	—	—	—
(560,9	1,2	—	—	—
571,8	2,4	—	—	—
756,2	~0,3	—	—	—
837,1	~2,1	—	—	—
938,1	3,7±0,1	—	—	—
983,2	<5	—	—	—
997,9	~2	—	—	—
(1103)	1,3±0,1	—	—	—
1139	2,3±0,1	—	~1000	—
1224	2,1±0,3	—	~1000	—
1281	2,0±0,1	—	—	—
1454	14,0±0,3	1,8	1500÷18000	—
1484	8,4±0,2	1,5	1000÷13000	—
1568	1,8	—	200÷3000	—

---

* Переходы, энергии которых заключены в скобки, сомнительны.

** Ошибки характеризуют повторяемость результата в разных измерениях.

В спектре Lu^{170} в работе [6] наблюдалось два перехода, связанных с основной ротационной полосой. В работе [2] приведено четыре перехода. Много переходов с периодом $T = 1,5 \div 2$ дня наблюдалось в работах [1, 5], но из-за малой разницы периода полураспада Lu^{169} и Lu^{170}, присутствующих одновременно в приготовленных источниках, трудно было установить, какому изотопу принадлежат эти переходы. После выхода в свет работы [11], в которой приводится большое число переходов в спектре Lu^{169}, и проведенных нами дополнительных измерений спектра конверсионных электронов нейтронодефицитных изотопов лютеция, появилась возможность с достаточно большой определенностью произвести идентификацию ряда переходов, связанных с распадом Lu^{170}. Условия измерения спектра конверсионных электронов были те же, что и для Lu^{172}. В табл. 5 приведены энергии переходов и относительные интенсивности наиболее сильных конверсионных линий в спектре Lu^{170}. Переходы, значения энергии которых заключены в скобки, сомнительны. Кроме линий, приведенных в табл. 5, в спектре конверсионных электронов нейтронодефицитных изотопов лютеция имеется большое число более слабых линий с малым периодом полураспада. Провести идентификацию этих линий в настоящее время не представляется возможным. В связи с тем, что спектр Lu^{170} наблюдался на фоне более долгоживущих изотопов, точность определения относительных интенсивностей линий невелика (очевидно, не более 20%).

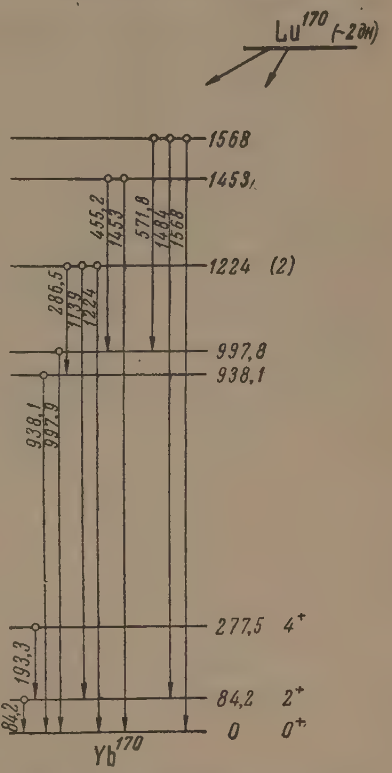


Рис. 2. Возможный вариант схемы распада Lu^{170}

Полученные значения энергий переходов позволяют построить схему распада Lu^{170}. Один из возможных вариантов схемы приведен на рис. 2. Переходы 84,2 и 193,3 keV являются переходами между уровнями основной ротационной полосы. Оба перехода — типа $E2$. Полная интенсивность этих переходов в наших единицах (интенсивность K-линии γ-перехода 193,3 keV принята за 100) может быть легко вычислена. Значения полных интенсивностей приведены в 4 графе табл. 5. Обращают на себя внимание два перехода: 1454 и 1484 keV. Коэффициенты внутренней конверсии в этой области энергий малы. Тем не менее интенсивность линий, соответствующих этим переходам, сравнительно велика, что указывает на большую интенсивность переходов. При мультипольности $l \leqslant 3$ переходы должны вести либо к основному, либо к первому возбужденному состоянию. В предположении схемы, приведенной на рис. 2, вычислялись относительные интенсивности переходов, идущих с уровней 1224 и 1568 keV на уровни основной ротационной полосы. Так как мультипольность переходов неизвестна, то относительные интенсивности γ-лучей вычислялись в предположении переходов различной мультипольности до $l = 3$. Для переходов 1139 и 1224 keV с уровня 1224 keV $\left(\frac{I_{\gamma_{1139}}}{I_{\gamma_{1224}}}\right)_{\text{эксп}} = 0{,}95$. Отношение интенсивностей, вычисленное в предположении различных характеристик уровня 1224 keV, составляет:

$$\text{Для } K = 1,\ I = 1 \qquad \frac{I_{\gamma_1}}{I_{\gamma_2}} = 0{,}41$$

$$\text{Для } K = 2,\ I = 2 \qquad \frac{I_{\gamma_1}}{I_{\gamma_2}} = 1{,}01$$

$$\text{Для } K = 3,\ I = 3 \qquad \frac{I_{\gamma_1}}{I_{\gamma_2}} = 1{,}29,$$

откуда видно, что вычисленное отношение интенсивностей для случая $K = 2$, $I = 2$ довольно хорошо согласуется с экспериментальным. Для переходов 1484 и 1568 keV с уровня 1568 keV экспериментальные значения отношений интенсивностей значительно больше теоретических, вычисленных в предположении $K = 1$, $K = 2$ и $K = 3$. Это может быть связано с тем, что переход 1484 keV—смешанный.

Авторы выражают благодарность В. М. Кельману за постоянное внимание и интерес к работе, Б. С. Джелепову и Л. К. Пекеру за ценные замечания при обсуждении результатов и Г. Л. Власенко и В. П. Белову за помощь в измерениях.

Литература

1. Бобров Ю. Г., Громов К. Я., Джелепов В. С., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 940 (1957).
2. Dilman L. T., Henry R. W., Gove N. B., Becker R. A., Phys. Rev., **113**, *2*, 635 (1959).
3. Иодко М. Г., Тучкевич В. В., Романов В. А., Кресин О. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **38**, вып. 4, 1027 (1960).
4. Романов В. А., Пекер Л. К., Тучкевич В. В., Иодко М. Г., Материалы Второго совещания по нейтронодефицитным изотопам в ОИЯИ. Лютециевая фракция.— Дубна, 1959.
5. Кельман В. М., Мецхваришвили Р. Я., Преображенский Б. К., Романов В. А., Тучкевич В. В., Ж. эксперим. и теор. физ., **35**, 1309 (1958).
6. Mihelich J. W., Harmatz B., Handley T. H., Phys. Rev., **108**, № 4, 989 (1957).
7. Mihelich J. W., Church E. L., Phys. Rev., **85**, 690 (1952).
8. Day P. P., Phys. Rev., **102**, 1572 (1956).
9. Слив Л. А., Банд И. М., Таблицы коэффициентов внутренней конверсии гамма-излучения, ч. 1—1956; ч. 2.—1958, Изд. АН СССР, М.—Л.
10. Alaga G., Alder K., Bohr A., Mottelson B., Kgl. danske vid. selskab. Mat.-fys. medd., **29**, № 9 (1955).
11. Harmatz B., Handley T. H., Mihelich J. W., Phys. Rev., **114**, № 4, 1082 (1959).
12. Пекер Л. К., Материалы Второго совещания по нейтронодефицитным изотопам в ОИЯИ. Лютециевая фракция.—Дубна, 1959.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

М. Г. ИОДКО, В. А. РОМАНОВ и В. В. ТУЧКЕВИЧ

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ КОНВЕРСИОННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ Lu^{169} и Lu^{171}

Спектр конверсионных электронов Lu^{169} изучался при помощи β-спектрометра с двойной фокусировкой. Относительные полуширины линий составляли 0,25 ÷ 0,35%. Измерения проводились с двумя источниками. Для получения источников танталовая мишень облучалась быстрыми протонами ($E_p = 660$ MeV) на синхроциклотроне ОИЯИ. Образовавшиеся в результате реакции глубокого отщепления редкоземельные элементы разделялись ионообменным методом. Выделенная фракция Lu была нанесена на алюминиевую фольгу. С каждым из источников был проведен ряд измерений, что позволило по периоду полураспада обнаруженных линий отнести их к тому или иному изотопу Lu. В связи с тем, что периоды полураспада Lu^{169} и Lu^{170} очень близки (1,5 дня и 2 дня), линии этих изотопов трудно различать.

Энергии ряда γ-переходов в спектре Lu^{169} были определены раньше [1]. В опубликованной недавно работе [2] изучение спектров Lu^{169} и Lu^{171} проводилось на источниках с разделенными изотопами. Используя результаты [2], мы отнесли к Lu^{169}, кроме уже известных, переходы, энергии которых хорошо согласуются с данными указанной работы.

На основе полученных энергий переходов ранее [2, 3] была построена схема распада Lu^{169} (рис. 1).

В табл. 1 даны относительные интенсивности линий в спектре Lu^{169}. Интенсивность K-линии γ-перехода 290 keV принята за 100. В средней и жесткой части спектра ($E > 200$ keV) относительные интенсивности линий хорошо согласуются с данными работы [2]. В мягкой части спектра наши значения примерно в два раза больше значений, приведенных в этой работе. В спектре Lu^{169} четко проявляется ротационная полоса с $K = {}^1/_2$. Уровни этой полосы имеют спины и четности ${}^1/_2^-$; ${}^3/_2^-$; ${}^5/_2^-$; ${}^7/_2^-$; ${}^9/_2^-$ и энергии: 24,23; 87,0; 99;2; 244 и 264,4 keV, соответственно.

Между уровнями с характеристиками ${}^3/_2^-$ и ${}^1/_2^-$ есть переход с энергией 62,75 keV типа $M1 + E2$. По нашим данным, для перехода 62,75 keV $(L_I + L_{II}) : L_{III} = 1,4$, а вычисленная на основании этого отношения примесь $E2$ составляет $\sim 27\%$. Подобный процент примеси $E2$ был обнаружен в переходе 66,7 keV Lu^{171}, происходящем между уровнями ротационной полосы с такими же спинами ${}^3/_2^-$ и ${}^1/_2^-$ [4]. По данным работы [2], для перехода 62,75 keV примесь $E2$ составляет $\sim 34\%$. Полученный нами процент примеси $E2$, возможно, несколько занижен в связи с тем, что исследуемые нами линии находились на фоне линий других, более долгоживущих изотопов.

Переход с энергией 75,0 keV между уровнем ${}^5/_2^-$ и основным уровнем ротационной полосы нами не был замечен. Согласно работе [2], в которой были обнаружены L_{II} и L_{III}-линии этого перехода, он имеет мультипольность $E2$. Для γ-переходов 156 keV (между уровнями ${}^7/_2^-$ и ${}^3/_2^-$) и 164 keV (${}^9/_2^-$ и ${}^5/_2^-$) ротационной полосы нами найдены отношения: K/L и $L_I : L_{II} : L_{III}$. Это позволило определить мультипольность переходов путем сравнения этих отношений с соответствующими отношениями теоретических коэффициентов конверсии для различных мультипольностей согласно таблицам Слива и Банд [5] (табл. 2).

Отношение коэффициентов внутренней конверсии соответствует теоретическим отношениям для переходов типа $E2$. В [2] переходы 156 и 164 keV так же определены, как $E2$-переходы. Переход 144,6 keV происходит с уровня $^7/_2{}^-$ на $^5/_2{}^-$. Нам удалось обнаружить лишь L- и M-линии этого перехода. С первого уровня ротационной полосы $K = {}^1/_2$ есть переход с энергией 24,23 keV в основное состояние Yb^{169}. Мультипольность этого перехода определена [2] как $E3$. Отношение L_{II}/I $= 1{,}0 \pm 0{,}2$, полученное из наших данных, не противоречит мультипольности $E3$ (для $E3$-перехода $(L_{\mathrm{II}}/L_{\mathrm{III}})_{\text{теор}} = 0{,}88$). Полная интенсивность перехода 24,23 keV в наших единицах равна ~ 12000 (интенсивность K-линий перехода 290 keV принята за 100). Полная интенсивность переходов на уровень 24,23 keV равна ~ 25000. Такое расхождение в величинах полных интенсивностей (~ 2 раза), возможно, связано с сильным торможением электронов при малых энергиях в материале источника.

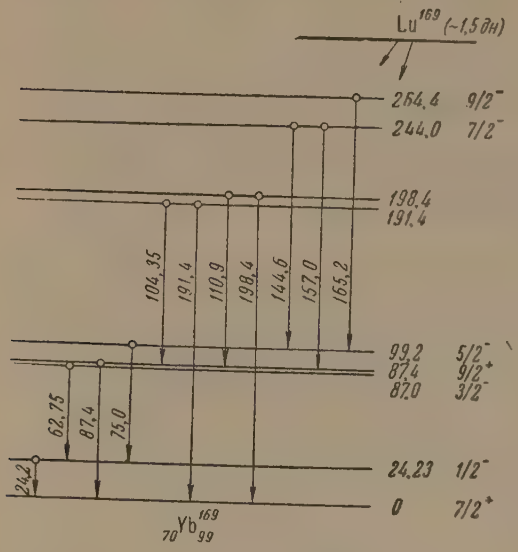


Рис. 1. Схема распада Lu^{169}

Основное состояние Yb^{169}, имеющее характеристику $^7/_2{}^+$ [2], и уровень с энергией 87,4 keV и спином $^9/_2{}^+$, возможно, образуют вторую ротационную полосу. Уровень со спином $^{11}/_2{}^+$ этой ротационной полосы должен иметь энергию 194,2 keV. Нами обнаружены переходы 191,4 и 198,4 keV, которые могут происходить между вторым возбужденным и основным уровнями данной ротационной полосы. Если уровень 191,4 keV имеет спин $^{11}/_2{}^+$, то переход 191,4 keV должен быть типа $E2$. Из результатов наших измерений с уверенностью можно сделать вывод, что этот переход не является чистым $E2$-переходом $(K/L)_{\text{эксп}} = 4{,}75 \pm 0{,}17$; $(L_{\mathrm{I}} : L_{\mathrm{II}} : L_{\mathrm{III}})_{\text{эксп}} = 7{,}25 : 2{,}33 : 1$. Отношение теоретических коэффициентов

Таблица 1

Относительные интенсивности конверсионных линий Lu^{169}

E, keV	K	L	M	E, keV		L		E, keV	K		M
24,2	—	9000	—	227,9	—	12	—	563	9	—	—
62,6	—	11300	—	243	—	22	9	590,8	—	4	—
87,3	18100	—	—	258	112	—	—	634,6	15	—	—
91,8	3800	—	—	290,9	100	20	7,4	646,9	3;5	—	—
110,9	—	1000	250	369,1	102	—	—	655,4	1,4	—	—
144,5	—	186	105	378,3	205	30	11	707,4	>3,6	—	—
156,8	830	530	—	403,9	12	—	—	820,9	8	—	—
164,9	1100	790	130	456,5	57	9	—	879,3	6,7	—	—
166,5	130	—	—	470,4	—	6	—	960,6	55	8,7	—
191,5	1700	350	—	479,5	16	4	—	1061	28	—	—
198,6	200	—	—	491,7	—	9	—	1072	24	—	—
				548	17	3	—	1079,5	6,4	—	—

Таблица 2

Определение мультипольности переходов 156 и 164 keV в Yb^{169}

E, keV	Эксперимент		Теория								Предполагаемая мультипольность
			$E2$		$E1$		$E3$		$M1$		
	K/L	$(L_I+L_{II})/L_{III}$	K/L	$(L_I+L_{II})/L_{III}$	K/L	$(L_I+L_{II})/L_{III}$	K/L	$(L_I+L_{II})/L_{III}$	K/L	$(L_I+L_{II})/L_{III}$	
156	$1{,}55 \pm 0{,}05$	$1{,}63 \pm 0{,}09$	1,42	1,65	6,35	5,71	0,28	1,58	6,42	90,76	$E2$
164	1,44	1,74	1,58	1,74	6,4	5,83	0,32	1,66	6,42	92,61	$E2$

внутренней конверсии для $E2$-перехода и энергии 191,4 keV $(K/L)_{\text{теор}} = 1{,}9$ и $(L_{\text{I}} : L_{\text{II}} : L_{\text{III}})_{\text{теор}} = 0{,}70 : 1{,}42 : 1$. Возможно, что этот переход — смешанный, типа $M1 + E2$; тогда, по нашим данным, примесь $E2$ не превышает 25%. Следовательно, уровню 191,4 keV нельзя приписать спин и четность $^{11}/_2{}^+$. С уровня 198,4 keV идут два перехода 110,9 и 198,4 keV на уровни $^9/_2{}^+$ и $^7/_2{}^+$. Если считать, что этот уровень имеет спин $^{11}/_2{}^+$, то переход 198,4 keV должен быть типа $E2$. Определить мультипольность этого перехода непосредственно из наших данных невозможно, так как обнаружена только K-линия.

Переход 110,9 keV — смешанный: 96% $M1$ + 4% $E2$ (вычислено по отношению $L_{\text{I}} : L_{\text{II}} : L_{\text{III}}$, взятому из [2]). Если считать, что переход 198,4 keV типа $E2$, то теоретическое значение относительных интенсивностей 198,4 и 110,9 keV, вычисленное по работе [6] и экспериментальное, для мультипольности $E2$ дают:

$$\left(\frac{I_{\gamma\,110{,}9}}{I_{\gamma\,198{,}4}}\right)_{\text{теор}} = 0{,}26; \quad \left(\frac{I_{\gamma\,110{,}9}}{I_{\gamma\,198{,}4}}\right)_{\text{эксп}} = 0{,}07.$$

Экспериментальное отношение энергий уровней

$$\frac{E_{K\,198{,}4}}{E_{K\,87{,}3}} = 2{,}27.$$

Расчет отношений энергий уровней по упрощенной формуле: $E_K(I) = E_K^{(0)} + E_K^{(1)}[I(I+1)]$, для разных значений спина основного состояния дает следующие величины:

I_0	E_{K_2}/E_{K_1}
$^3/_2$	2,4
$^5/_2$	2,29
$^7/_2$	2,22
$^9/_2$	2,18

Как видно из сравнения, экспериментальные отношения интенсивностей переходов с этих уровней и отношение их энергий плохо согласуются с теоретическими значениями. В связи с этим в дальнейшем необходимо уточнить принадлежность обсуждаемых уровней к одной ротационной полосе.

Наряду с изучением спектра Lu^{169} мы исследовали также спектры остальных изотопов Lu, которые содержались в использовавшихся нами источниках, в том числе спектр Lu^{171}. Период полураспада этого изотопа (рис. 2) довольно велик (8,3 дня), что давало возможность отделить его от короткоживущих фракций Lu^{169} и Lu^{170}. Однако при идентификации некоторую трудность вносил тот факт, что в источнике имелся изотоп Lu^{172}

с периодом полураспада 6,7 дня. Существенное искажение периода полураспада могло получаться за счет наложения друг на друга линий различных изотопов. В этом отношении работа [2] с разделенными изотопами оказала нам некоторую помощь. Измеренные нами энергии и относительные интенсивности переходов даны в табл. 3. В табл. 4 приведены отношения интенсивностей конверсионных линий на L-подоболочках некоторых переходов. В области до 300 keV энергии мало отличаются от энергий переходов, указанных в [2]. В более жесткой части это отличие достигает 2 keV.

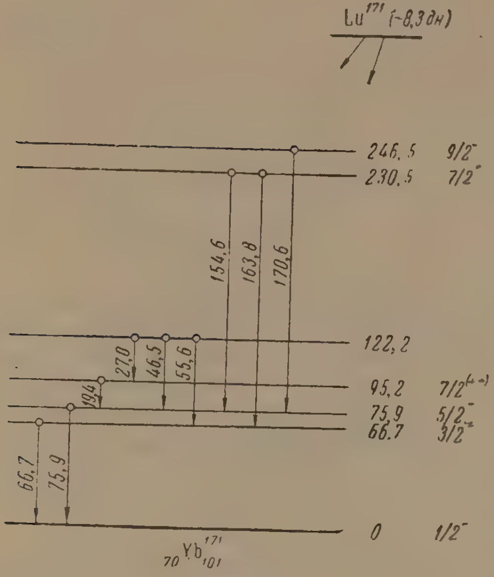


Рис. 2. Схема распада Lu^{171}

При малых энергиях конверсионных электронов существуенную роль играют потери в самом источнике и пленках, отделяющих счетчики от камеры прибора. В нашем случае минимальной энергией электронов, которые проходили в счетчики, была энергия около 6 keV. Для уменьшения этого порога электроны ускорялись постоянным смещением в 5 keV, приложенным между источником и первой диафрагмой. Этим была достигнута возможность исследования L-линий γ-перехода 19,4 keV. Определение относительных интенсивностей L-линий этого перехода затрудняется тем, что их нельзя непосредственно сравнивать с интенсивностью K-линии 739,5 keV, принятой нами за 100. Поэтому оценка относительных интенсивностей проводилась косвенным путем: поблизости L-линии γ 19,4 keV находится K-линия γ 78,9 keV; мультипольность этого перехода определена как $E2$ [2, 4]. Зная отношение K/L при данной мультипольности и относительную интенсивность L-линий γ 78,9 keV, мы нашли интенсивность K-линий в интересующих нас единицах. Зная отношение интенсивностей K-линии γ 78,9 keV и L-линий 19,4 keV, можно грубо оценить их относительную величину. К сожалению, линия L_{III} перехода 19,4 keV попадает на линию L_I от γ 20,75 keV Yb^{169} и не может быть выделена до-

Таблица 3

Энергии переходов Yb^{171} и относительные интенсивности конверсионных электронов

E, keV	*K*	*L*	*M*	*E*, keV	*K*	*L*	*M*
55,63	—	5500	—	712,6	10	2,7	1,4
66,8	—	14600	—	739,4	100	16	3
72,38	—	3600	—	767,2	8,5	—	—
75,97	2800	41000	8700	780,6	9	—	—
85,55	3800	—	—	839,3	26	5,5	—
91,28	1500	—	—	853,9	[illegible]	—	—
498,4	5	—	—	986,0	2	—	—
517,7	9	4	—	1020	2,5	—	—
626,2	11	2	—	1029	1,4	—	—
666,8	29	5	3	1037	2,6	—	—
688,8	6,5	—	—	1042,9	0,6	—	—
				1102,8	1,2	—	—

статочно точно. В работе Харматца и др. [2] указывается, что переход 19,4 keV — типа $E1$. Полученное нами отношение $L_I : L_{II}$ не противоречит этому факту, так же, впрочем, как и мультипольности $M1 + E2$ ($91,5\% M1 + 8,5\% \ E2$).

Относительно положения этого уровня в схеме распада пока можно сказать лишь следующее: судя по интенсивности, этот переход идет либо непосредственно к основному состоянию Yb^{171}, либо на один из близких к нему уровней. Основное состояние Yb^{171} имеет спин и четность $^1/_2{}^-$ [2, 7] и вместе с уровнями 66,7 и 75,9 keV, характеристики которых установлены в работах [2, 7, 8], образует ротационную полосу с $K = {}^1/_2$. Вышележащие уровни этой ротационной полосы должны иметь энергии: $E\ {}^7/_2{}^- = 231,6$ keV и $E\ {}^9/_2{}^- = 248,1$ keV. Переходы, соответствующие этим уровням, были обнаружены в [2]. Переход с первого возбужденного уровня ротационной полосы в основное состояние (${}^3/_2{}^- \to {}^1/_2{}^-$) имеет энергию 66,7 keV и мультипольность $M1 + E2$. Примесь $E2$ составляет 32% [4].

Таблица 4

Отношение $L_I : L_{II} : L_{II}$ я некоторых переходов в Yb^{171}

E, keV	$L_I : L_{II} : L_{III}$
19,4	$1 : 1,15 : (\sim 1,3)$
66,68	$(0,45 \pm 0,04) : (0,99 \pm 0,02) : 1$
72,38	$2,67 : 0,87 : 1$
75,83	$L_{II} : L_{III} = 0,97 : 1$

Как уже отмечалось, в Lu^{169} имеется ротационная полоса с $K = {}^1/_2$, аналогичная полосе в Lu^{171}.

Величины, характеризующие моменты инерции полос, имеют значения $(3\hbar^2/J)_{169} = 70,1$ keV и $(3\hbar^2/J)_{171} = 72,2$ keV, а коэффициенты рассогласования $a_{169} = 0,79$ и $a_{171} = 0,85$.

Переходы из состояний ${}^3/_2{}^- \div {}^1/_2{}^-$ имеют близкие энергии и состав смеси.

Авторы выражают благодарность В. М. Кельману за постоянное внимание и интерес к работе, Б. С. Джелепову и Л. К. Пекеру за ценные замечания при обсуждении результатов и Г. Л. Власенко и В. П. Белову за помощь в измерениях.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Литература

1. Кельман В. М., Мецхваришвили Р. Я., Преображенский Б. К., Романов В.А., Тучкевич В. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 35, 5(11) (1958).
2. Harmatz B., Handley T. H., Mihelich J. W., Phys. Rev., 114, № 4, 1082 (1959).
3. Пекер Л. К., О схеме распада Lu^{169}. Материалы 2-го совещания по нейтронодефицитным изотопам (Дубна, июль 1959 г.).
4. Иодко М. Г., Тучкевич В. В., Романов В. А., Кресин О. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 38, 1027 (1960).
5. Слив Л. А., Банд И. М., Таблицы коэффициентов внутренней конверсии гамма-излучения, ч. I. K-оболочка. — Изд. АН СССР, М.—Л., 1956; то же, ч. II. L-оболочка.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1958.
6. Alaga G., Alder K., Bohr A., Mottelson B., Kgl. danske vid. selskab. Mat.-fys. medd., 29, 9 (1955).
7. Elebek B., Nielsen K. O., Olesen M. C., Phys. Rev., 108, 2, 406 (1957).
8. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Дмитриев А. Г., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, № 12, 1573 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Д. С. АНДРЕЕВ, К. И. ЕРОХИНА и И. Х. ЛЕМБЕРГ

КАСКАДНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ВТОРЫХ РОТАЦИОННЫХ УРОВНЕЙ В РАЗДЕЛЕННЫХ ИЗОТОПАХ ВОЛЬФРАМА

До недавнего времени в опытах по кулоновскому возбуждению сильно деформированных четно-четных ядер удавалось возбудить только первые ротационные уровни (со спином и четностью 2^+). Кулоновское возбуждение вторых ротационных уровней (4^+) не удавалось.

Для исследования кулоновского возбуждения ядерных уровней использовались лишь протоны или α-частицы, энергии которых были много меньше энергии потенциального барьера $E_Б$. В этих условиях вероятность возбуждения ядерного уровня при отдельном столкновении очень мала, и поэтому сечение кулоновского возбуждения можно с большой точностью вычислять в низшем приближении теории возмущения. Расчеты, сделанные в этом приближении, показывают, что для указанных выше ядер сечение кулоновского возбуждения вторых уровней со спином 4^+ (переход типа $E4$) на несколько порядков меньше, чем сечение возбуждения уровней 2^+ (переход типа $E2$).

Это обстоятельство связано, во-первых, с правилами отбора для возбуждений с малой мультипольностью, характерными для процесса кулоновского возбуждения; во-вторых, сечение кулоновского возбуждения резко падает с увеличением энергии возбуждаемого состояния ΔE, так как с увеличением ΔE ядерное время становится все меньше по сравнению с эффективным временем пролета частицы вблизи ядра, и процесс делается все более адиабатическим. Между тем значения ΔE вторых ротационных уровней в 3.3 раза превышают значения ΔE первых ротационных уровней.

Вероятность возбуждения ядерных уровней резко возрастает с ростом энергии E и с увеличением атомного номера бомбардирующих частиц. С увеличением вероятности возбуждения становятся все более вероятными процессы второго порядка. Если в первом приближении прямое возбуждение состояния 4^+ может быть достигнуто лишь путем возбуждения прямого перехода типа $E4$, то во втором приближении теории возмущения возбуждение этого состояния может происходить путем двукратного возбуждения переходов типа $E2$. Качественно этот процесс можно представить таким образом: благодаря большой вероятности возбуждения, возбуждение состояния 2^+ совершается при движении бомбардирующей частицы уже на первой части ее траектории, а при движении ее на остальной части траектории путем возбуждения $E2$ ядро из состояния 2^+ переходит в состояние 4^+.

Для исследования двукратного кулоновского возбуждения в качестве бомбардирующих частиц были применены четырехзарядные ионы Ne^{20} с $E = 27.8$ MeV и четырехзарядные ионы азота с $E = 36$ MeV. Мишени изготавливались из четырех образцов металлического вольфрама, обогащенных изотопами W^{182}, W^{183}, W^{184} и W^{186}.

В таблице приводится содержание изотопов вольфрама в каждом из образцов.

Образец, обогащенный W^{183}, применялся для контрольных опытов.

Спектры γ-лучей, испускаемых при бомбардировке мишеней тяжелыми ионами, исследовались при помощи сцинтилляционного γ-спектрометра с кристаллом NaJ — Tl. Импульсы на выходе ФЭУ после их усиления регистрировались 63-канальным анализатором амплитуд импульсов АМА-2, изготовленным по разработке ЛЭТИ. Энергия наблюденных линий калибровалась при помощи источника γ-излучения Hg^{203} ($E_\gamma = 279$ keV) до и после изучения спектра.

На рис. 1 и 2 представлены аппаратурные спектры, полученные при бомбардировке мишеней, обогащенных W^{182} и W^{184}, ионами неона с $E = 27{,}8$ MeV, а на рис. 3 — спектр, полученный при бомбардировке мишени, обогащенной W^{186}, ионами азота с $E = 36$ MeV.

Содержание изотопов вольфрама в образцах в процентах

Образец	W^{180}	W^{182}	W^{183}	W^{184}	W^{186}
W^{182}	3,8	87,6	3,6	3,2	1,8
W^{183}	0,1	3,6	90,1	4,0	2,2
W^{184}	0,1	1,1	3,6	91,3	4,0
W^{186}	0,5	0,2	0,6	2,7	96,0

На рисунках видны пики, соответствующие линиям 0,23 MeV (W^{182}), 0,25 MeV (W^{184}) и 0,275 MeV (W^{186}). В контрольных опытах показано отсутствие фоновых линий с этими энергиями при бомбардировке углерода или кислорода ионами азота и неона. Примеси каких-либо иных легких элементов в исследуемых мишенях маловероятны, а ядерные реакции на других, сравнительно более тяжелых, элементах практически не имеют места. В нашей работе [1] показано, что в результате ядерной реакции N + C при бомбардировке углерода ионами азота испускаются γ-кванты с $E = 350$ keV.

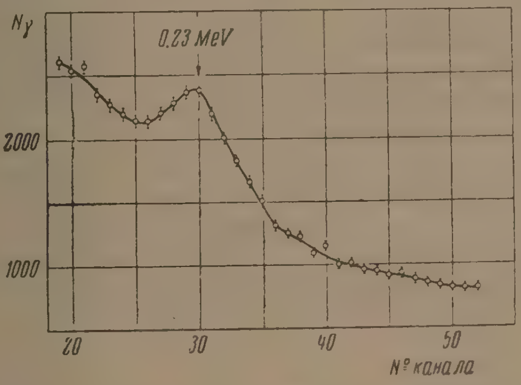


Рис. 1. Аппаратурный спектр γ-лучей, полученных при облучении W^{182} четырехзарядными ионами Ne^{20} с энергией 27,8 MeV

На рис. 3 виден пик, соответствующий этой линии. Его наличие связано с образованием на всех мишенях при их облучении в условиях циклотрона тонкой углеродной пленки. Форма линии 350 keV исследовалась в специальном опыте, в котором был получен спектр γ-лучей, испускаемых при бомбардировке мишени из натурального свинца ионами азота с $E = 36$ MeV. Пунктирная кривая на рис. 3 проведена по данным этого специального опыта.

В контрольном опыте был изучен γ-спектр, испускаемый при бомбардировке ионами неона с $E = 27{,}8$ MeV мишени, обогащенной W^{183}. В области E_γ от 200 до 320 keV наблюдался один пик с $E_\gamma = 295$ keV, соответствующий кулоновскому возбуждению уровня с этой энергией ядра W^{183}. Выход γ-квантов этой энергии невелик, и, учитывая небольшое содержание W^{183} в мишенях, обогащенных четными изотопами, можно было им пренебречь.

В работе [2] по исследованию β-распада $Ta^{182} \rightarrow W^{182}$ значение энергии γ-квантов, испускаемых при каскадном переходе со второго ротационного уровня W^{182} на основной, измерено при помощи кристаллического спектрометра с большой точностью и равно 229,27 keV. Аналогичные γ-кванты, испускаемые при распаде Ta^{184}, имеют, по данным работы [3], энергию 240 keV.

Следует отметить малую точность определения значения энергии в этой работе. Это связано с тем, что измерения производились при помощи сцинтилляционного γ-спектрометра при наличии большого фона от γ-квантов, испускаемых при β-распаде $Ta^{184} \to W^{184}$. Распад $Ta^{186} \to W^{186}$ изучался в работе [4], однако авторы не обнаружили линии, соответствующей переходу из состояния 4^+ в состояние 2^+. При исследованиях спектров γ-лучей, испускаемых при K-захватных переходах $Re^{182} \to W^{182}$, $Re^{184} \to W^{184}$ и $Re^{186} \to W^{186}$ линии, соответствующие

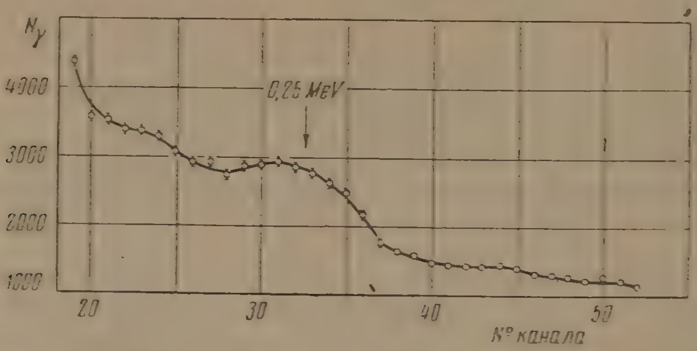


Рис. 2. Аппаратурный спектр γ-лучей, полученных при облучении W^{184} четырехзарядными ионами Ne^{20} с энергией 27,8 MeV

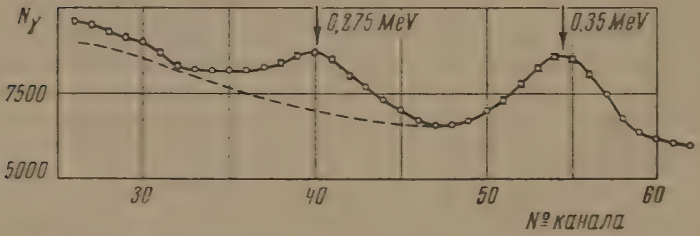


Рис. 3. Аппаратурный спектр γ-лучей, полученных при облучении W^{186} четырехзарядными ионами N^{14} с энергией 36,0 MeV

переходам $4^+ \to 2^+$, также не были обнаружены. Для оценки возможного значения энергии перехода $4^+ \to 2^+$ в ядрах W^{184} и W^{186} можно воспользоваться значением энергии их первого уровня. Исходя из известного соотношения для значений энергии первого и второго ротационных уровней, можно вычислить значения $E_{4^+ \to 2^+}$. Они составляют для W^{184} и W^{186}, соответственно, 257 и 291 keV. На самом деле из-за взаимодействия вращательного и колебательного движений эти значения должны быть несколько меньше. По нашим данным, значения $E_{4^+ \to 2^+}$ для переходов $4^+ \to 2^+$ в изотопах W^{182}, W^{184} и W^{186} составляют, соответственно, 230, 250 и 275 MeV (см. рис. 1—3). Таким образом, в опытах по исследованию двукратного кулоновского возбуждения четных изотопов вольфрама показано возбуждение состояния 4^+ в каждом из исследовавшихся изотопов.

То обстоятельство, что наблюденные линии связаны именно с каскадными переходами $4^+ \to 2^+$, а не возникают в силу каких-либо других причин, доказывается тем, что, во-первых, энергии наблюденных линий для каждого из исследовавшихся изотопов вольфрама согласуются с оценками, выполненными по известным соотношениям для значений энергии ротационных уровней; во-вторых, одни и те же линии наблюдались нами при облучении образцов как ионами неона, так и ионами азота.

Оценка выходов γ-линий, испускаемых в переходах $4^+ \to 2^+$, в предположении кулоновского возбуждения состояния 4^+ путем перехода типа $E4$ показывает, что если принять для приведенной вероятности перехода

$B(E4)$ одночастичную оценку, то выход рассматриваемых линий оказывается в $10^3 \div 10^4$ раз меньшим, чем наблюденный на опыте.

Существует еще одна возможность для объяснения появления наблюденных нами на опыте линий. Возможно, что возбуждаются вторые уровни со спином 2^+ (уровни $2'^+$), и найденные в наших опытах линии, соответствующие переходам $4^+ \to 2^+$, на самом деле являются результатом каскадного перехода $2'^+ \to 4^+ \to 2^+$. С целью проверки такого предположения мы произвели оценку возможного вклада, вносимого в результате возбуждения уровня $2'^+$ в величину выхода наблюденных в наших опытах γ-лучей, испускаемых в переходах $4^+ \to 2^+$. В расчетах использовались данные, полученные в нашей работе [5].

Из произведенных оценок следует, что вклад, связанный с возбуждением уровней $2'^+$, пренебрежимо мал. Качественно это обстоятельство связано, во-первых, с тем, что кулоновское возбуждение высокоэнергичных уровней при помощи тяжелых ионов резко уменьшается с увеличением атомного номера бомбардируемого элемента, и, во-вторых, с тем, что переходы с уровня $2'^+$ идут главным образом на уровни 2^+ и 0^+.

Таким образом, совокупность изложенных выше доводов свидетельствует в пользу того, что наблюденные нами γ-линии с $E = 230$, 250 и 275 keV являются результатом двукратного кулоновского возбуждения состояний с $E = 330$, 360 и 400 keV, соответственно, в изотопах W^{182}, W^{184} и W^{186}. Наличие у W^{186} второго ротационного уровня с $E = 400$ keV показано впервые.

Двукратное кулоновское возбуждение наблюдалось также в работе [6]. В этой работе исследовалось кулоновское возбуждение вольфрама под действием ионов кислорода с E от 40 до 80 MeV. Наблюдался один широкий пик с $E \sim 250$ keV, соответствующий наложению линий, испускаемых в переходах $4^+ \to 2^+$ в ядрах W^{182}, W^{184} и W^{186}.

Результаты нашей работы, проделанной с разделенными изотопами и с применением ионов неона и азота, согласуются с данными работы [6] и в известной степени дополняют эти данные.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Литература

1. Алхазов Д. Г., Гринберг А. П., Гусинский Г. М., Лемберг И. Х., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 1465 (1959).
2. Murray J., Boehm F., Marmier P., Du Mond J., Phys. Rev., **97**, 1007 (1955).
3. Butement F., Poë A., Phil. Mag., **46**, 482 (1955).
4. Poë A., Phil. Mag., **46**, 1165 (1955).
5. Алхазов Д. Г., Гринберг А. П., Гусинский Г. М., Ерохина К. И., Лемберг И. Х., Ж. эксперим. и теор. физ., **35**, 1325 (1958).
6. Newton J. O., Stephens F. S., Phys. rev. letters, **1**, 63 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Д. С. АНДРЕЕВ, А. П. ГРИНБЕРГ, Г. М. ГУСИНСКИЙ,
К. И. ЕРОХИНА и И. Х. ЛЕМБЕРГ

КУЛОНОВСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ПЕРВЫХ УРОВНЕЙ ЯДЕР ЧЕТНЫХ ИЗОТОПОВ ХРОМА, СЕЛЕНА И НЕОДИМА

На IX Всесоюзном совещании по β- и γ-спектроскопии были сообщены результаты исследования кулоновского возбуждения ряда четно-четных ядер, полученных при бомбардировке ядер тяжелыми ионами.

В данной работе излагаются новые результаты, полученные при исследовании кулоновского возбуждения ядер четных изотопов хрома, неодима и селена, производимого при помощи ускоренных в циклотроне ионов азота ($E = 16{,}3$ и $36{,}0$ MeV) и неона ($E = 23{,}2$ MeV).

Подробности, касающиеся постановки эксперимента, изложены в работах [1, 2]. Результаты настоящего исследования приведены в таблице, в которой ΔE — энергия возбуждаемого уровня; $B(E2)\uparrow$ — полученное из опытов значение приведенной вероятности перехода; $B(E2)\uparrow^*$ — приведенная вероятность перехода по литературным данным; F — отношение опытного значения $B(E2)$ к $B(E2)_{\text{одн}}$, т. е. к значению $B(E2)$, получаемому по формуле для одночастичного перехода; τ — время жизни уровня. Значения τ вычислялись по формуле

$$\tau = \frac{375}{4\pi}\left(\frac{\hbar c}{\Delta E}\right)^5 \frac{\hbar}{B(E2)\uparrow} = \frac{4{,}0939\cdot 10^{-13}}{(\Delta E)^5\cdot B(E2)\uparrow}\ \text{сек},$$

справедливой для всех четно-четных ядер, у которых спин и четность первого возбужденного состояния всегда равны 2^+ (ΔE — в MeV, $B(E2)$ — в единицах $10^{-48}\ e^2$ см^4).

Значения $B(E2)_{\text{одн}}$ вычислялись по формуле

$$B(E2)_{\text{одн}} = \frac{5}{4\pi} e^2 \left(\frac{3}{5} R_0^2\right)^2 = 3\cdot 10^{-5} A^{4/3},$$

причем радиус ядра R_0 принимался равным $1{,}2\cdot 10^{-13} A^{1/3}$ см. В таблице также указаны уровни (ядро, ΔE и $B(E2)$), считавшиеся реперными в каждом из опытов.

Замечания по отдельным элементам

Хром. В нашем распоряжении имелись мишени из окиси хрома Cr_2O_3, обогащенной изотопами Cr^{52} и Cr^{54}, и мишень из натурального хрома, полученная испарением в вакууме. Значения энергии первых возбужденных уровней ядер всех трех изотопов известны из исследования неупругого рассеяния протонов [10].

В опытах по кулоновскому возбуждению Cr^{54} мишенью служила окись хрома. Использовались ионы Ne^{20} с энергией 23,2 MeV. Значение $B(E2)$, полученное в этих опытах, мало отличается от значения, полученного нами ранее с ионами азота [1].

Исследование кулоновского возбуждения Cr^{52} при использовании мишени из окиси хрома невозможно, так как в этом случае в спектре получается большой пик, соответствующий γ-линии 1,37 MeV, обязанной ядерным реакциям [11]. Пик, соответствующий γ-линии 1,37 MeV, наблюдался также при бомбардировке мишени из натурального хрома ионами азота с энергией 36 MeV. Однако площадь его в этом случае много меньше. Благодаря этому можно разделить получающийся суммарный пик на два пика (рис. 1).

Значение энергии первого уровня ядра Cr^{52}, по данным [10], составляет $\Delta E = 1{,}432 \pm 0{,}005$ MeV. В наших опытах получено, что $\Delta E = 1{,}45$ MeV.

В таблице приведено значение $B(E2)$, рассчитанное в предположении, что $\Delta E = 1{,}45$ MeV. Если принять, что $\Delta E = 1{,}43$ MeV, то значение $B(E2)$ получается на 15 % меньше.

Процедура разделения пиков, конечно, увеличивает ошибку в измеряемой площади пика. В результате этого возможная ошибка в значении $B(E2)$ первого уровня Cr^{52} составляет, по нашим оценкам, ± 35%.

Исследование кулоновского возбуждения Cr^{50} производилось при помощи ионов Ne^{20} ($E = 23{,}2$ MeV). Мишенью служил натуральный хром. Содержание Cr^{50} в натуральном Cr составляет всего 4,31%. Положение осложняется еще присутствием Cr^{54}, содержание которого в натуральном хроме составляет 2,38%. В результате в спектре, представленном на рис. 2, получился общий пик. При вычислении значения $B(E2)$ для Cr^{50} из площади этого пика вычиталась доля, обязанная возбуждению Cr^{54}. Эта доля вычислялась по уже имеющемуся значению $B(E2)$ для Cr^{54}. Так как доля эта мала (она составляет всего 15% полной площади пика), то ошибка в значении $B(E2)$ для Cr^{50} возрастает незначительно.

Селен. Результаты исследования кулоновского возбуждения селена, полученные в опытах с ионами азота на образцах, обогащенных различными изотопами, изложены в работе [1]. В данных опытах измерения были повторены, но с использованием ионов Ne^{20} ($E = 23{,}2$ MeV); значения $B(E2)$ при этом получились такие же, как в [1]. Можно отметить хорошее совпадение найденных значений $B(E2)$ со значениями, которые были получены в опытах с α-частицами ($E = 7$ MeV) [7]. Следует, однако, отметить, что в [7] для энергии первого уровня ядра Se^{82} получено значение $\Delta E = 880$ keV, в то время как по нашим данным $\Delta E = 660 \pm 10$ keV. Близкое к этому значение ($\Delta E = 670 \pm 10$ keV) получено в [8], где, однако, не приведено значение $B(E2)$.

Приведенные вероятности кулоновского возбуждения и времена жизни состояний четных изотопов хрома, селена и неодима

Ядро	ΔE, MeV	Бомбардирующие частицы и их энергия, MeV	Реперный уровень				$B(E2)\uparrow\cdot10^{48}$, $e^2см^4$	$B(E2)\uparrow^*\cdot10^{48}$, $e^2см^4$	$\tau\cdot10^{11}$, сек	F
			ядро	ΔE, MeV	$B(E2)\cdot10^{48}$, $e^2 см^4$	литература				
Cr^{50}	0,78	$Ne^{20}(23,2)$	Mo^{100}	0,53	0,614	[3]	0,15		0,9	27
Cr^{52}	1,45	$N^{14}(36,0)$	Ni^{58}	1,45	0,080	[1]	0,062		1,2	10
Cr^{54}	0,84	$N^{14}(16,3)$, $Ne^{20}(23,2)$	Ti^{48}	0,99	0,070	[4]	0,057		1,7	9
Se^{76}	0,560	$N^{14}(36,0)$, $Ne^{20}(23,2)$	Mo^{100} Ti^{48}	0,53 0,99	0,614 0,070	[3] [4]	0,42	0,43 [7] 0,45 [8]	1,8	44
Se^{78}	0,615	$N^{14}(36,0)$, $Ne^{20}(23,2)$					0,36	0,36 [7]	1,3	36
Se^{80}	0,650	$N^{14}(36,0)$					0,23	0,23 [7]	1,5	22
Se^{82}	0,660	$N^{14}(36,0)$					0,19		1,7	18
Nd^{144}	0,695	$N^{14}(36,0)$	$Zr^{92,94}$	0,92	0,079	[3]	0,23		1,1	10
Nd^{146}	0,455	$N^{14}(36,0)$	$Zr^{92,94}$	0,92	0,079	[3]	0,25	0,25 [9]	8,4	11
Nd^{148}	0,300	$N^{14}(36,0)$	Rh^{103}	0,30	0,21	[5]	0,57	0,69 [9]	30	24
Nd^{150}	0,130	$N^{14}(36,0)$	Ta^{181}	0,136	2,04	[6]	1,92	2,3 [9]	575	80

Возможно, что в работе [7] наблюдалась γ-линия, обязанная ядерной реакции Se^{82} $(\alpha, 2n)$ Kr^{84}. Значение энергии первого уровня ядра Kr^{84} составляет как раз 880 keV [12].

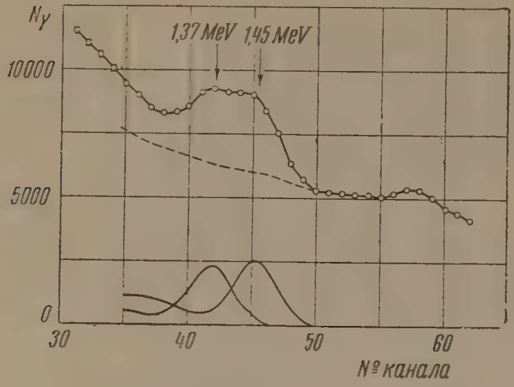


Рис. 1

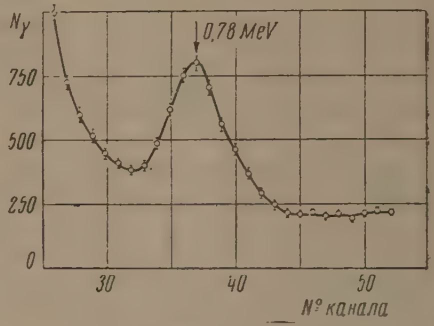


Рис. 2

Рис. 1. Аппаратурный спектр γ-лучей, полученных при облучении натурального хрома ионами азота с $E = 36{,}0$ MeV

Рис. 2. Аппаратурный спектр γ-лучей, полученных при облучении мишени из натурального хрома четырехзарядными ионами Ne^{20} с $E = 23{,}2$ MeV

Время жизни первого возбужденного состояния Se^{76} измерено в работе Делягина [13] при исследовании резонансного рассеяния на селене γ-квантов, испускаемых при распаде As^{76}. По данным этой работы, $\tau = (1{,}3 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-11}$ сек. Это значение в пределах ошибок опытов согласуется со значением $\tau = (1{,}8 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-11}$ сек, полученным в наших опытах.

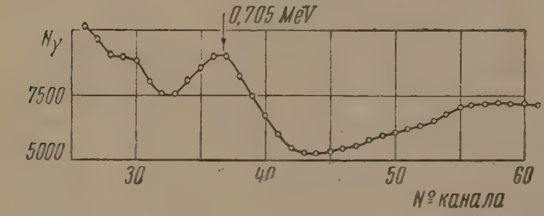


Рис. 3. Аппаратурный спектр γ-лучей, полученных при облучении мишени из натурального металлического неодима ионами азота с $E = 36{,}0$ MeV

Следует, однако, отметить, что недавно опубликовано [14] еще одно значение времени жизни первого уровня Se^{76}, которое также получено в опытах по резонансному рассеянию: $\tau = (2{,}6 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-11}$ сек.

Сравнивая результаты, полученные в опытах по резонансному рассеянию, следует отметить наличие большого разброса экспериментальных данных. Между тем, значения $B(E2)$, полученные в результате исследования кулоновского возбуждения первого уровня Se^{76} различными авторами, очень хорошо согласуются между собой. Это обстоятельство связано с тем, что рассматриваемое состояние возбуждается с большим выходом, и фоновые эффекты очень малы по сравнению с интенсивностью наблюдаемой линии. Поэтому значение времени жизни первого уровня Se^{76}, полученное из опытов по кулоновскому возбуждению, следует считать более достоверным.

Неодим. Кулоновское возбуждение неодима изучалось в работах [15] и [9] с протонами ($E = 3{,}3$ MeV) и α-частицами ($E = 6$ MeV), соответственно, причем в качестве мишени использовалась окись неодима, обогащенная соответствующими изотопами Nd. В этих работах удалось возбудить первые уровни ядер Nd^{146}, Nd^{148} и Nd^{150}, т. е. тех изотопов, у которых энергия возбуждаемого уровня ΔE сравнительно невелика.

В опытах по исследованию кулоновского возбуждения нами получены результаты также для Nd^{144}. Этому способствовало использование мишени из металлического натурального неодима (содержание изотопа Nd^{144} —

23,87%). В качестве бомбардирующих частиц использовались ионы азота с энергией 36 MeV. Значение энергии 1-го уровня ядра Nd^{144} ($\Delta E = 0{,}695$ MeV) известно из работ [16, 17]. В наших опытах получено $\Delta E = 705 \pm 10$ keV (рис. 3). В расчетах величины $B(E2)$ принималось, что $\Delta E = 0{,}695$ MeV. Удовлетворительное согласие полученных нами значений $B(E2)$ для изотопов Nd^{146}, Nd^{148} и Nd^{150} с полученными в других работах позволяет считать, что ошибка вычисленного значения $B(E2)$ для Nd^{144} не превышает 25%. Наличие сравнительно большого фона в области $E_\gamma = 1{,}5$ MeV, обусловленного загрязнениями мишени, не позволило обнаружить кулоновское возбуждение 1-го уровня ядра Nd^{142} ($\Delta E = 1{,}57$ MeV).

Заключение

Результаты, полученные при исследовании кулоновского возбуждения ядер четных изотопов хрома, селена и неодима, дополняют систематику данных о четно-четных ядрах и позволяют отметить следующее.

В работе [4] имеется указание о систематическом превышении значений τ, определенных из опытов по исследованию кулоновского возбуждения, над значениями, определенными при помощи резонансного рассеяния γ-лучей. Однако, как уже отмечалось нами [1], это обстоятельство в действительности не имеет места.

Измеренное нами время жизни первого уровня Se^{76} хорошо согласуется со средним значением τ, полученным из работ [13, 14] по исследованию резонансного рассеяния γ-квантов As^{76} на селене.

Хорошо известен характер изменения значений энергии и приведенной вероятности перехода для первых возбужденных уровней ядер различных изотопов одного элемента в зависимости от числа нейтронов в ядре. По мере удаления числа нейтронов от «магического» величины ΔE уменьшаются, в величины $B(E2)$ возрастают. Такой ход значений ΔE и $B(E2)$ хорошо проявляется и для изотопов селена и неодима.

Ядро Cr^{52} ($Z = 24$) имеет 28 нейтронов, т. е. замкнутую нейтронную оболочку. Соответственно с этим значение энергии первого уровня ядра Cr^{52} ($\Delta E = 1{,}45$ MeV) существенно больше, чем у ядер Cr^{50} и Cr^{54} ($\Delta E = 0{,}780$, $0{,}840$ MeV). Обращает, однако, на себя внимание тот факт, что значение $B(E2)$ для первого уровня Cr^{52} почти совпадает со значением $B(E2)$ для первого уровня Cr^{54}.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Литература

1. Andrejev D. S., Grinberg A. P., Erochina K. I., Lemberg I. Kh., Nucl. Phys. (1960) (в печати).
2. Алхазов Д. Г., Андреев Д. С., Гринберг А. П., Ерохина К. И., Лемберг И. Х., Изв. АН СССР. Сер. физ., 25, №1 (1961).
3. Stelson P. H., McGowan F. K., Phys. Rev., **110**, 498 (1958).
4. Knapp V., Proc. Phys. Soc., **71**, 194 (1958).
5. Alder K., Bohr A., Huus T., Mottelson B., Winther A., Rev. Mod. Phys., **28**, 432 (1956).
6. McGowan F. K., Stelson P. H., Phys. Rev., **109**, 901 (1958).
7. Temmer G. M., Heydenburg N. P., Phys. Rev., **104**, 967 (1956).
8. Stelson P. H., McGowan F. K., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **4**, 282 (1959).
9. Temmer G. M., Heydenburg N. P., Phys. Rev., **100**, 150 (1955).
10. Van Patter D. M., Porter W. C., Rothman M. A., Mandeville C. E., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **3**, 38 (1958).
11. Алхазов Д. Г., Гринберг А. П., Гусинский Г. М., Лемберг И. Х., Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 1465 (1959).
12. Johnson N., O'Kelley G., Nucl. Sci. Abstrs, **11**, № 6B (1957).
13. Делягин Н. Н., Тезисы докладов X ежегодного совещания по ядерной спектроскопии.— Изд. АН СССР, М. — Л., 1960.
14. Pruott J. R., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, **4**, 57 (1959).
15. Simmons B. E., Van Patter P. M., Famularo K. F., Stuard R. V., Phys. Rev., **97**, 89 (1955).
16. Engelder T., Phys. Rev., **90**, 259 (1953).
17. Kreger W. E., Cook C. S., Phys. Rev., **96**, 885 и 1276 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Д. С. АНДРЕЕВ, К. И. ЕРОХИНА и И. Х. ЛЕМБЕРГ

КУЛОНОВСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЯДРА Ne^{21}

Исследование кулоновского возбуждения ядерных уровней при использовании газовых мишеней осложняется трудностями, связанными с точным определением абсолютного выхода возбуждений. В работах [1,2] приведены результаты исследования кулоновского возбуждения ядер изотопов криптона и ксенона, однако во всех этих случаях получены данные лишь об относительных выходах γ-квантов. Этих данных недостаточно для определения значений времен жизни уровней.

Использование ускоренных в циклотроне ионов исследуемого газообразного элемента в качестве бомбардирующих частиц позволяет обойти трудности, связанные с использованием газовых мишеней. Этот метод был применен нами [3] при исследовании кулоновского возбуждения Ne^{20} и Ne^{22}. В работе [3] в ионный источник циклотрона подавался натуральный неон.

Содержание Ne^{21} в натуральном неоне составляет всего 0,26%. Вследствие этого ток ионов Ne^{21} в выведенном пучке был настолько мал, что точные измерения кулоновского возбуждения Ne^{21} оказались невозможными.

В данной работе излагаются результаты, полученные при исследовании кулоновского возбуждения первого уровня Ne^{21}. В ионный источник подавался неон, обогащенный Ne^{21}. Ток четырехзарядных ионов Ne^{21} с $E = 24{,}2$ MeV на мишени составлял $\sim 5 \cdot 10^{-11}$ A.

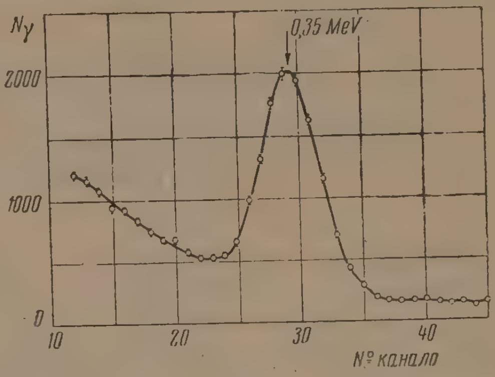
При заданной частоте генератора резонансное значение напряженности магнитного поля циклотрона пропорционально отношению M/Z, где M — масса ускоряемого иона, а Z — его заряд в единицах заряда электрона. Для четырехзарядных ионов Ne^{21} $M/Z = 5{,}25$. В принципе, при подаче в ионный источник неона, учитывая возможные загрязнения, можно опасаться одновременного ускорения ионов изотопов углерода, азота, кислорода. Наиболее близкими по значению M/Z в данном случае оказываются трехзарядные ионы O^{16}. Для них $M/Z = 5{,}33$, и резонансное значение магнитного поля циклотрона на 1,6% больше, чем значение H, необходимое для ускорения четырехзарядных ионов Ne^{21}.

Оказалось, однако, что при отклонении H на 1% от значения, соответствующего ускорению ионов Ne^{21}, интенсивность тока на мишени уменьшается более чем в 20 раз. Отсюда следует, что доля трехзарядных ионов O^{16} в выведенном пучке составляла не более 5%.

В качестве мишеней использовались графит, алюминий и молибден. γ-Излучение, возникающее в результате бомбардировки мишеней ионами Ne^{21}, регистрировалось при помощи γ-спектрометра с кристаллом NaJ — Tl. Во всех случаях в спектрах наблюдался пик, соответствующий γ-линии с $E = 0{,}35$ MeV. В качестве примера на рисунке показан аппаратурный γ-спектр, полученный при бомбардировке алюминия ионами Ne^{21}.

По данным работ [4—6], где изучались ядерные реакции $O^{18}(\alpha, n)Ne^{21}$; $Ne^{20}(d,p)Ne^{21}$ и $Na^{23}(d,\alpha)Ne^{21}$, известно существование у Ne^{21} возбужденного уровня с $E = 0{,}35$ MeV. Естественно предположить, что наблюденная в наших опытах γ-линия соответствует возбуждению указанного уровня Ne^{21}.

При работе с ионами Ne^{20} мы наблюдали [7] малоинтенсивную γ-линию, появляющуюся в результате ядерной реакции ионов Ne^{20} с углеродом. В принципе не исключена возможность, что наблюдаемая нами γ-линия 0,35 MeV испускается также в результате ядерной реакции Ne^{21} с углеродом. В этом случае, однако, выход γ-лучей 0,35 MeV при бомбардировке алюминия должен был бы быть примерно в 100 раз меньше, чем при бомбардировке углерода (наши опыты показали, что на всех мишенях образуется тонкая пленка углерода, которая, по-видимому, обязана осаждению паров масла и их последующему разложению под действием пучка ионов). На опыте оказалось, что выходы γ-квантов с $E = 0,35$ MeV при облучении алюминия и графита сравнимы между собой. Это обстоятельство свидетельствует о том, что рассматриваемая γ-линия не является результатом ядерной реакции, а возникает вследствие кулоновского возбуждения Ne^{21}.



Аппаратурный спектр γ-лучей, полученный при облучении алюминия четырехзарядными ионами Ne^{21} с энергией 24,2 MeV

Среднее значение приведенной вероятности $B(E2)$ для перехода из основного состояния Ne^{21} в возбужденное с $\Delta E = 0,35$ MeV, по данным наших опытов с C, Al и Mo, составляет $0,025 \cdot 10^{-48}\ e^2$ см^4.

По данным работы [5], квантовые характеристики первого возбужденного состояния Ne^{21} $^3/_2{}^+$ или $^5/_2{}^+$, по данным работы [8], основное состояние Ne^{21} — типа $^3/_2{}^+$. Воспользовавшись этими значениями спинов, можно на основании принципа детального равновесия вычислить значение $B(E2)\downarrow$ для перехода из возбужденного состояния с $\Delta E = 0,35$ MeV в основное: $(2J_0+1)\cdot B(E2)\uparrow = (2J_f+1)\cdot B(E2)\downarrow$. Отсюда $B(E2)\downarrow = 0,025 \cdot 10^{-48} e^2$ см^4 или $0,017 \cdot 10^{-48} e^2$ см^4, в зависимости от принятого значения спина J_f.

Исходя из значений $B(E2)\downarrow$, можно, пользуясь формулой

$$\tau(E2) = 0,819 \cdot 10^{-13} \frac{1}{(\Delta E)^5 B(E2)\downarrow},$$

вычислить значения $\tau(E2)$ — парциального времени жизни первого возбужденного состояния Ne^{21}:

$$\tau(E2) = (6,3 \text{ или } 9,2) \cdot 10^{-10} \text{ сек.}$$

Таким образом, для первых уровней всех трех изотопов неона получены следующие значения $B(E2)\uparrow$ (в единицах $e^2\ 10^{-48}$ см^4): Ne^{20} — 0,047; Ne^{21} — 0,025; Ne^{22} — 0,039. Обращает на себя внимание малая зависимость значения $B(E2)$ от числа нейтронов.

Мы пользуемся возможностью поблагодарить А. Б. Гиршина, обеспечившего бесперебойную работу циклотрона.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Литература

1. Heydenburg N. P., Pieper G. F., Anderson C. E., Phys. Rev., 108. 106 (1957).
2. Pieper G. F., Anderson C. E., Heydenburg N. P., Bull. Amer. Phys. Soc., 3, 38 (1958).
3. Алхазов Д. Г., Гринберг А. П., Лемберг И. Х., Рождественский В. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 36, 322 (1959).
4. Сердюкова И. А., Хабахпашев А. Г., Центер Э. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1017 (1957).
5. Ahnlund K., Arkiv fys., 7, 155 (1954).
6. French A. P., Thomson D. M., Proc. Phys. Soc. A, 64, 203 (1951).
7. Алхазов Д. Г., Гринберг А. П., Гусинский Г. М., Лемберг И. Х., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 1465 (1959).
8. Hubbs J., Grosof G., Phys. Rev., 104, 715 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. А. КОНСТАНТИНОВ, Т. Е. САЗОНОВА и В. В. ПЕРЕПЕЛКИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ *L*-*X*-ЛУЧЕЙ Ga^{71}, Cu^{65} и V^{51}

Коэффициент флуоресценции *L*-*X*-лучей, или отношение числа *L*-*X*-квантов к числу вакантных мест в *L*-оболочке, экспериментально определен лишь для элементов с $Z = 36$ [1] и $Z > 40$ [2—6]. Знание коэффициента флуоресценции *L*-*X*-лучей для элементов с $Z < 36$ необходимо как для уточнения существующей теории Оже-эффекта, так и при решении некоторых физических задач с применением радиоактивных изотопов. Экспериментальное определение коэффициентов флуоресценции *L*-*X*-лучей для элементов с $Z < 36$ связано с большими трудностями, так как соответствующие *L*-*X*-лучи сильно поглощаются даже в небольших слоях воздуха.

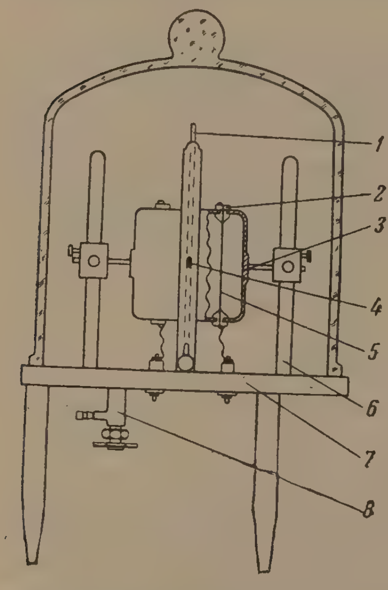


Рис. 1. Схема 4 π-счетчика: *1* — рамка с алюминиевой фольгой; *2* — полистироловые вводы; *3* — корпус счетчика; *4* — источник; *5* — нить счетчика; *6* — стойка; *7* — латунный столик; *8* — кран

Для определения коэффициентов флуоресценции *L*-*X*-лучей Ga^{71} (Ge^{71}), Cu^{65} (Zn^{65}) и V^{51} (Cr^{51}) был применен пропорциональный 4π-счетчик с использованием метода определения активности электронно-захватных препаратов по *K*-*X*-лучам [7].

Пропорциональный 4π-счетчик является наиболее подходящим прибором для измерения коэффициентов флуоресценции *L*-*X*-лучей дочерних элементов электронно-захватных изотопов с $Z < 36$ в силу большой чувствительности этого прибора для регистрации мягкого *L*-*X*-излучения малой интенсивности. Кроме того, источник находится внутри 4π-счетчика, так что на пути *L*-*X*-квантов в счетный объем имеется только тонкая целлулоидная пленка (85÷170 мкг см$^{-2}$), которой покрыт источник для полного поглощения электронов Оже. При одном определенном газовом наполнении в пропорциональном 4 π-счетчике можно регистрировать только *L*-*X*-кванты и фон, при другом газовом наполнении *L*-*X*-, *K*-*X*-кванты и фон.

В 4π-счетчике (рис. 1) между двумя 2π-счетчиками помещается источник, напыленный в вакууме на целлулоидную пленку, металлизированную алюминием. Источник после напыления на пленку заклеивается также целлулоидной пленкой, так что измерения *L*-*X*-квантов можно производить в двух половинках 4π-счетчика. Толщина пленок подбирается так, чтобы электроны Оже *K*-серии целиком поглощались.

При наполнении 4π-счетчика чистым метаном (20 см рт. ст.) в случае Zn^{65} и Ge^{71} регистрируются только *L-X*-лучи и фон (рис. 2). С источником Cr^{51} (V^{51}) даже при наполнении 4π-счетчика чистым метаном, кроме *L-X*-лучей, регистрируются и *K-X*-лучи (рис. 3, 4). *L-X*-лучи V^{51} (Cr^{51}) целиком поглощаются в метане, наполняющем счетчик при давлении 20 см рт. ст.; поэтому число *L-X*-квантов, зарегистрированных половинкой 4π-счетчика, определяется по площади пика *L-X*-квантов за вычетом фона (рис. 3, 4).

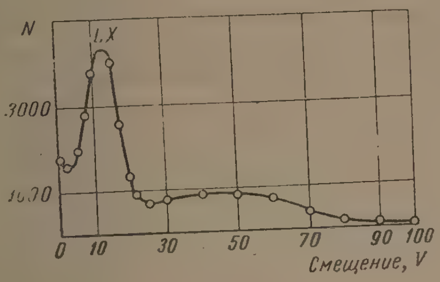


Рис. 2

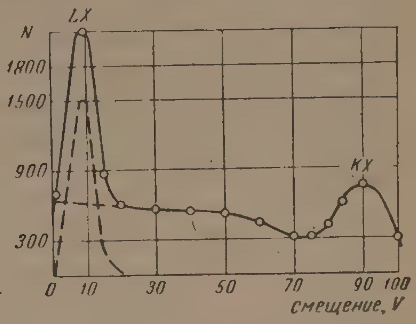


Рис. 3

Рис. 2. Пик *L-X*-лучей Ga^{71} (Ge^{71}) при наполнении 4π-счетчика метаном (20 см рт. ст.)

Рис. 3. Пики *L-X*- и *K-X*-лучей V^{51} (Cr^{51}) при наполнении 4π-счетчика метаном (20 см рт. ст.). Источник закрыт пленкой толщиной 85 мкг см$^{-2}$

Для определения полного числа *L-X*-квантов, испускаемых источником в телесном угле 2π, необходимо учесть поглощение *L-X*-квантов в целлулоидной пленке. Поглощение в пленке определялось экспериментальным путем. Для этого источник заклеивался дополнительно еще раз целлулоидной пленкой, и по числу *L-X*-квантов, поглощенных во второй пленке, определялось поглощение в первой пленке из двух уравнений:

$$N_1 = \frac{N_0}{2}\int\limits_1^\infty e^{-\mu h_1 z} z^{-2}\,dz; \qquad (1)$$

$$N_2 = \frac{N_0}{2}\int\limits_1^\infty e^{-\mu h_2 z} z^{-2}\,dz, \qquad (2)$$

где N_1 — число *L-X*-квантов, прошедших первую пленку; N_0 — полное число *L-X*-квантов, испускаемых в телесном угле 4π; μ — коэффициент поглощения *L-X*-квантов в пленке; h_1 — толщина первой пленки; $z = \frac{1}{\cos\theta}$ (рис. 5); N_2 — число *L-X*-квантов, прошедших две пленки; h_2 — толщина двух пленок.

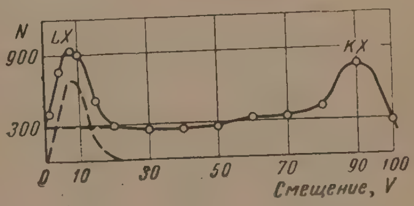


Рис. 4. Пики *L-X*- и *K-X*-лучей V^{51} (Cr^{51}) при наполнении 4π-счетчика метаном (20 см рт. ст.). Источник закрыт пленкой толщиной 155 мкг см$^{-2}$

Значения интегралов (1) и (2) в зависимости от величины μh табулированы в работе Гольда [8]. Аналогично определяется поглощение *L-X*-квантов в пленке и для других источников.

L-X-лучи Ga^{71}(Ge^{71}) не поглощаются полностью в метане, наполняющем счетчик, даже при давлении 60 см рт. ст. Поэтому для определения числа *L-X*-квантов Ga^{71}, прошедших через пленку, применялся метод трех наполнений счетчика метаном [7] при 10, 20 и 40 см рт. ст. При этом считалось, что при изменении давления метана в счетчике фон не меняется. Последнее заключение верно для Ga^{71}(Ge^{71}), так как Ge^{71} — чистый электронно-захватный изотоп. L-X-кванты $Cu^{65}(Zn^{65})$, так же как L-X-кванты $Ga^{71}(Ge^{71})$, не поглощаются полностью в метане, наполняющем счетчик, даже при давлении 60 см рт. ст. Однако определить число L-X-квантов Cu^{65} (Zn^{65}), прошедших через пленку, методом трех наполнений счетчика [3], невозможно, так как фон счетчика с источником Zn^{65} (Cu^{65}) меняется в зависимости от давления метана в счетчике. Это происходит из-за того, что Zn^{65} не является чистым электронно-захватным изотопом и сопровождающее излучение (позитроны и электроны конверсии) увеличивает фон, который меняется в зависимости от давления метана, наполняющего счетчик. Число L-X-квантов $Cu^{65}(Zn^{65})$, прошедших пленку, определялось по двум наполнениям 4π-счетчика метаном при 40 и 60 см рт. ст. Из числа L-X-квантов, поглощенных метаном при этих двух наполнениях 4π-счетчика, вычислялся коэффициент поглощения L-X-квантов в метане; по вычисленному коэффициенту поглощения определялось число прошедших пленку L-X-квантов $Cu^{65}(Zn^{65})$. Можно отметить, что полученный из эксперимента и определенный теоретически коэффициент поглощения L-X-лучей в метане хорошо совпадают в пределах погрешности опыта.

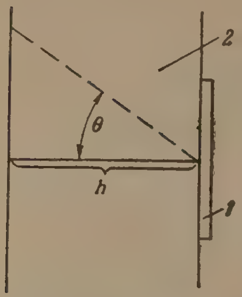


Рис. 5. Схема расположения источника и пленки: 1 — источник; 2 — пленка

Для определения коэффициента флуоресценции L-X-лучей, кроме полного числа L-X-квантов, испускаемых данным источником, необходимо знать число вакантных мест в L-оболочке, образуемых в результате захвата электрона с K- и L-оболочек при радиоактивном распаде. При наличии электронов конверсии необходимо учитывать образование вакансий в L-оболочке вследствие внутренней конверсии.

Коэффициенты флуоресценции L-X-лучей Ga^{71}, Cu^{65} и V^{51}

Изотоп	N_1	N_2	N_0	Активность источника, Cu	Число вакансий в L-оболочке	ω_L, %
$*Ga^{71}$	26 500	18 100	75 800	$4 \cdot 10^{-6}$	$112 \cdot 10^5$	0,68
$**Ga^{71}$	16 400	11 800	40 700	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	$68 \cdot 10^5$	0,60
Cu^{65}	72 000	28 700	227 000	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^5$	0,56
$*V^{51}$	5 950	3 000	20 200	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$93 \cdot 10^5$	0,22
$**V^{51}$	9 400	—	33 500	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$	$135 \cdot 10^5$	0,25

Из используемых радиоактивных изотопов Ge^{71} является чистым электронно-захватным изотопом; у Cr^{51} и Zn^{65} число электронов конверсии незначительно (меньше 1% на акт распада). Поэтому для этих элементов можно пренебречь добавкой вакансий в L-оболочке из-за явления внутренней конверсии.

Число вакантных мест в L-оболочке, образующихся в результате распада электронно-захватного изотопа, определяется по активности источника, так как известно, что каждый акт L-захвата дает одно вакантное место в L-оболочке для всех элементов, а каждый акт K-захвата — различное число L-вакансий для различных элементов; например, для Ga^{71} (Ge^{71}) — 1,33, для Cu^{65} (Zn^{65}) — 1,39, для $V^{51}(Cr^{51})$ — 1,60 [6].

Для четкого выделения пика L-X-лучей над фоном источники Ge^{71}, Zn^{65} и Cr^{51} изготовлялись активностью $\sim 10^{-5}$ Cu. Измерить активность такого источника непосредственно в 4π-счетчике невозможно из-за перегрузки счетчика; поэтому активности определялись из сравнения с источником меньшей активности ($\sim 10^{-7}$ Cu); активность последнего можно измерить в 4π-счетчике методом трех наполнений [7]. Это сравнение активностей источников производится по K-X-лучам на торцовом счетчике или при помощи 4π-счетчика.

Значения коэффициентов флуоресценции L-X-лучей, полученные при помощи вышеописанной методики для элементов Ga^{71} (Ge^{71}), Cu^{65} (Zn^{65}) и V^{51}(Cr^{51}) приведены в таблице.

Погрешность определения величины ω_L оценивается нами в $12 \div 16\%$. Как видно из таблицы, значения ω_L для двух источников Ge^{71} (Ga^{71}) (* и **) и Cr^{51} (V^{51}) (* и **) хорошо совпадают в пределах погрешности. Для второго источника Cr^{51} (V^{51}) (**) поглощение L-X-лучей в пленке определялось по коэффициенту поглощения μ, который был определен в измерениях с первым источником Cr^{51} (V^{51}) (*).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт метрологии
им. Д. И. Менделеева

Литература

1. Auger P., J. Phys. et radium, 6, 205 (1925).
2. Lay H., Z. Phys., 91, 533 (1934).
3. Küstner H., Arends E., Ann. Phys., 22, 443 (1935).
4. Stephenson R. J., Phys. Rev., 51, 637 (1937).
5. Kinsey B. B., Canad. J. Res. A, 26, 404 (1948).
6. Fink R. W., Robinson B., Phys. Rev., 98, 1293 (1955).
7. Константинов А. А., Приборы и техника эксперим., № 1, 67 (1959).
8. Gold E., Proc. Roy. Soc., A, 82, 62 (1909).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

А. А. СОРОКИН, А. БЭДЕСКУ, М. В. КЛИМЕНТОВСКАЯ, Л. Н. КРЮКОВА,
К. П. МИТРОФАНОВ, В. В. МУРАВЬЕВА, В. Н. РЫБАКОВ,
Г. ЧАНДРА и В. С. ШПИНЕЛЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА Te^{118} и Te^{119} И СХЕМА УРОВНЕЙ Sb^{119}

Введение

Изотопы Te^{118} и Te^{119} были открыты в 1948 г. Линднером и Перлманом [1]. Ими же были установлены некоторые свойства их распада. Так, Te^{118} путем E-захвата с периодом 6 дней переходит в 3,5-минутную Sb^{118}. Последняя распадается в стабильный изотоп Sn^{118}, испуская жесткие позитроны. Верхняя граница позитронного спектра была определена методом поглощения и оказалась равной 3,1 MeV.

Te^{119} с периодом полураспада 4,5 дня также путем E-захвата переходит в Sb^{119}. Распад Te^{119} сопровождается γ-излучением с энергией 1,5 MeV. В результате E-захвата Sb^{119} возбуждается уровень 24 keV Sn^{119}, который путем сильно конвертированного γ-перехода разряжается в основное состояние Sn^{119}.

В работе [2], кроме 4,5-дневного Te^{119}, была обнаружена активность с периодом 12 ± 1 час, также приводящая к образованию Sb^{119}. Это означает, что Te^{119} образует изомерную пару. Последнее не удивительно, так как Te^{119} (число нейтронов 67) попадает в тот же остров изомерии, что и остальные изотопы теллура с массовыми числами 121÷133. Сообщается также [3], что распад 12-часового изомера сопровождается испусканием γ-лучей с энергией 660 keV.

В настоящей работе исследован распад изотопов Te^{118} и Te^{119} и построена предположительная схема уровней Sb^{119}.

Источник

Нейтронодефицитные изотопы теллура получались при облучении мишени KJ протонами с энергией 660 MeV на внутреннем пучке синхроциклотрона ОИЯИ. Время облучения составляло 1÷1,5 часа. Через 1÷2 дня после облучения производилось химическое выделение теллура (см. приложение). В результате выделения получался порошок металлического теллура. Удельная активность образца ввиду необходимости добавления носителя была невысока и составляла 5 mCu г$^{-1}$. Источники для β-спектрометров приготовлялись осаждением теллура из взвеси в спирте с небольшой добавкой клея БФ на алюминиевую фольгу толщиной 1,6 мг см$^{-2}$.

Аппаратура

Измерения γ-спектра и спектров $\gamma - \gamma$-совпадений производились на сцинтилляционном спектрометре совпадений [4]. Регистраторами γ-лучей служили кристаллы NaJ размером 40×40 мм, соединенные с фотоумножителями ФЭУ-13. Полуширина линии 660 keV Cs^{137} составляла 10%. Разрешающее время схемы совпадений было равно $2\tau = 2 \times 10^{-7}$ сек. Спектры регистрировались на 100-канальном амплитудном анализаторе типа АИ-100. Электронные спектры измерялись на двухлинзовом β-спектрометре типа БМЛ, оборудованном винтовой диафрагмой. В зависимости от поставленной задачи разрешение спектрометра менялось от 1,5 до 3,5% при светосиле, соответственно, 2 и 5% [5].

Некоторые участки спектра конверсионных электронов исследовались на спиральном спектрометре с разрешением ~1% [6].

Для измерения β — γ-совпадений с целью выделения парциальных β-спектров использовалась установка, состоящая из двухлинзового β-спектрометра и сцинтилляционного γ-спектрометра, включенных на совпадения [7].

Измерения и результаты

Te^{118}. На рис. 1 показан график Ферми позитронного спектра образца, измереного на β-спектрометре БМЛ. Как видно из рисунка, спектр в основном состоит из одной компоненты с верхней границей 2700 ± 50 keV. Период полураспада, определенный по этому спектру, оказался равным 6,1 ± ± 0,1 дня. Это значение позволяет отнести его к Te^{118} или к Sb^{118}, находящейся с ним в равновесии. Проведенные в дальнейшем эксперименты с дочерними изотопами сурьмы, выделенными из данного образца теллура, показали, что этот β^+-спектр следует отнести именно к Sb^{118}. Этот вывод согласуется также с данными работы [1].

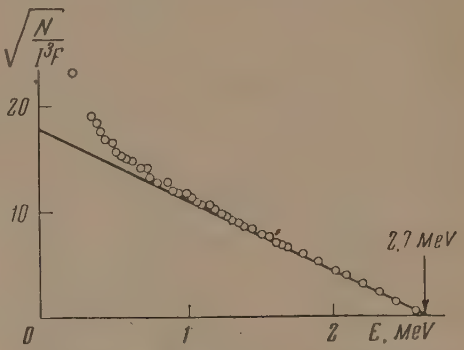


Рис. 1. График Ферми β^+-спектра Те-фракции, измеренного на спектрометре БМЛ с источником диаметром 8 мм, 3 мг см$^{-2}$

При изучении γ-спектра и спектра электронов конверсии (см. ниже) не было обнаружено каких-либо γ-переходов, соответствующих значению периода полураспада 6 дней. Отсюда можно сделать вывод, что распад как Te^{118}, так и Sb^{118} идет главным образом в основные состояния дочерних ядер. Полученное в настоящей работе уточненное значение энергии β^+ спектра Sb^{118} дает величину $\lg \tau f = 4{,}5$, что соответствует разрешенному переходу. Поскольку основное состояние четно-четного ядра Sn^{118} есть 0^+, то, следовательно, исходное состояние Sb^{118} имеет характеристику 0^+ или 1^+.

В работе [8], где исследовался распад 3,5-минутной Sb^{118}, сообщается также о наличии γ-перехода с энергией 1,22 MeV, причем отношение интенсивностей $\gamma/\beta^+ = 0{,}05$. У изотопа Sn^{118} из кулоновского возбуждения известен уровень с такой энергией, имеющий характеристику 2^+. Если этот уровень действительно возбуждается с указанной интенсивностью, то значение 0^+ для Sb^{118} (3,5 мин) исключается.

У Sb^{118} известен второй изомер с периодом полураспада 5,1 часа [9]. При наших измерениях с выделенными дочерними изотопами сурьмы этот период не наблюдался, что согласуется с данными [1].

Te^{119} (T = 4,75 дня). Спектр γ-лучей образца, изученный при помощи сцинтилляционного спектрометра через 4 дня после облучения, приведен на рис. 2, *а* и *б*. Как показали повторные измерения, производившиеся в течение 1 месяца, участок спектра в области $E_\gamma \geqslant 700$ keV (рис. 2, *б*) ослаблялся с одним периодом, равным 4,75 ± 0,2 дня. С этим же периодом происходило ослабление пика 270 keV и основной части пика 150 keV, который образован наложением двух близких γ-линий, которым соответствуют различные периоды полураспада. Пик 510 keV вызван аннигиляцией позитронного излучения Sb^{118} и соответствует периоду полураспада 6 дней. После распада относительно короткоживущих фракций в спектре оставалось излучение, соответствующее долгоживущим изотопам теллура: Te^{121} ($E_\gamma = 213$, 506 и 575 keV, $T = 154$ дня) и Te^{123} ($E_\gamma = 159$ keV, $T = 104$ дня) (рис. 2, *а*, пунктир).

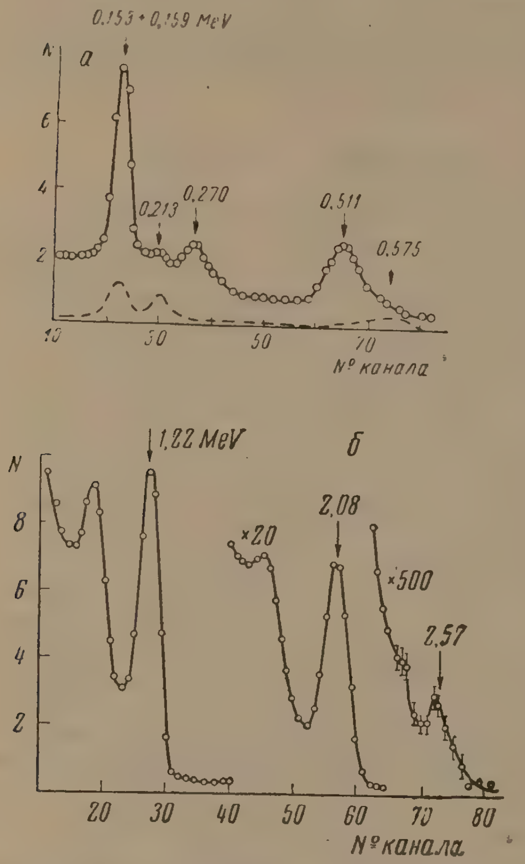


Рис. 2. Спектр γ-лучей Те-фракции, измеренный на сцинтилляционном спектрометре через 4 дня после облучения: *а* — область 100 ÷ 600 keV; *б* — область 600—3000 keV. Пунктиром показан вклад от долгоживущих изотопов. (По оси ординат—тысячи импульсов)

Согласно полученному значению $T = 4{,}75$ дня, наблюдаемое γ-излучение может быть связано с распадом Te^{119}. Измерения с выделенной из источника фракцией сурьмы показали наличие в ней сильного рентгеновского излучения, интенсивность которого падала с периодом $T = 40$ час, что хорошо согласуется со значением $T = 38$ час, известным для Sb^{119}. Так как в γ-спектре Sb^{119} должно наблюдаться практически только характеристическое рентгеновское излучение, то, следовательно, все наблюдаемые γ-переходы, соответствующие $T = 4{,}75$ дня, должны являться переходами между уровнями Sb^{119}. Это было подтверждено опытами по ослаблению X — γ-совпадений для γ-переходов 153, 271 и 700 keV в характеристических фильтрах (Cd, Ag, Rh). Кроме того, для γ-переходов 153 и 271 keV на спиральном спектрометре были измерены разности энергий их K- и L-конверсионных пиков. Полученные значения подтвердили принадлежность этих γ-переходов ядру с $Z = 51$, т. е. сурьме.

В γ-спектре, полученном на сцинтилляционном спектрометре, не могли быть разрешены все γ-переходы Sb^{119}. Дополнительные сведения о них были получены из измерений спектра электронов конверсии и γ — γ-совпадений. Спектры электронов конверсии, измеренные на спектрометре БМЛ, показаны на рис. 3, *а*, *б*. Идентификация линий, указанная на рисунке, производилась на основании известных литературных данных о Te^{121}, Te^{123} и Te^{125} и определения периодов полураспада, соответствующих тем пикам, о которых нет сведений в литературе. Для переходов 153 и 271 keV были определены отношения $K/L + \mathrm{M}$. Для сравнения этих экспериментальных значений с теоретическими была определена величина $K/L + \mathrm{M}$ по данным [10—12]. Несмотря на некоторую неопределенность данных таблиц [12], рассчитанных без учета экранирования ядра, результаты сравнения говорят о том, что γ-переходы 153 и 271 keV в основном дипольного типа. Кроме того, из сравнения интенсивностей пиков, соответствующих γ-переходам 153, 271 и 1220 keV в спектрах γ-лучей и электронов конверсии, с интенсивностями соответствующих пиков для γ-перехода 213 keV в Te^{121}, для которого известен коэффициент конверсии на K-оболочке, были оценены величины α_K для указанных γ-переходов Sb^{119}. Экспериментальные значения α_K оказались близкими к табличным для

$M1$-переходов. Ввиду значительных ошибок измерений может быть допущена некоторая примесь мультипольности $E2$.

Сведения о γ-переходах в Sb^{119}, полученные в настоящей работе из анализа одиночного γ-спектра, спектра электронов конверсии и, частично, спектров γ — γ-совпадений, даны в таблице.

Измерения спектров γ—γ-совпадений позволили построить предположительную схему уровней Sb^{119}, возбуждаемых при распаде Te^{119} ($T = 4{,}75$ дня) (рис. 4). Самым интенсивным каскадом является каскад 153 — 1220 keV (рис. 5). Большая интенсивность этого каскада и переходов 153 и 1220 keV заставляет ввести уровень 1370 keV. Так как при этом $I_{1220} > I_{153}$ (см. табл.), то переход 1220 keV должен идти в основное состояние с уровня 1220 keV. γ-Лучи 2080 keV дают совпадения с γ-лучами 127 keV (рис. 6) и не дают совпадений с γ-лучами других энергий. Отсюда следует существование уровня с энергией 2350 keV.

Кроме того, были найдены каскады 271 ÷ 950, 271 ÷ ÷ 1100 (рис. 7) и 153 ÷ 950 keV (рис. 8). Было показано также, что нет каскадов 1100 ÷ ÷ 950 и 271 ÷ 1220 keV и есть совпадения между γ-лучами 153 и 271 keV. Эти факты могут быть объяснены, если ввести уровень с энергией 271 keV и предположить, что γ-переходы 950 и 1100 keV идут на него, соответственно, с уровней 1220 и 1370 keV. В жесткой части спектра γ-лучей, дающих совпадения с γ-квантами 1220 keV (рис. 9), видны пики 920, 1000 и 1200 keV. На основании этого, а также существования перехода 2570 keV, введены уровни 2140 и 2570 keV. Не исключено, что схема уровней Sb^{119} в районе 2—2,5 MeV более сложна, чем изображенная на рис. 4.

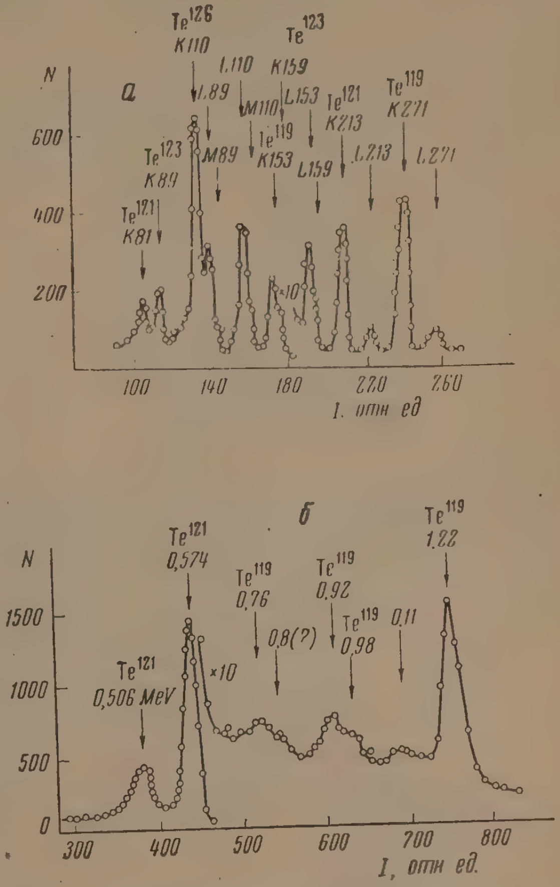


Рис. 3. Спектр электронов конверсии: *а* — область $30 \leqslant E_e \leqslant 300$ keV; источник диаметром 5 мм, 0,2 мг см$^{-2}$; разрешение $\sim 2\%$ (над пиком $K110$ вместо ошибочного Te^{126} должно стоять Te^{125}); *б* — область $300 \leqslant E_e \leqslant 1300$ keV; источник диаметром 8 мм, 3 мг см$^{-2}$; разрешение 3,5%

Угловая корреляция каскада 153—1220 keV была изучена на установке, описанной в работе [13]. Полученная функция корреляции после введения поправок на угловое разрешение детекторов может быть представлена в виде:

$$W(\theta) = 1 - (0{,}06 \pm 0{,}01)\ P_2(\cos\theta) + (0{,}01 \pm 0{,}01)\ P_4(\cos\ \theta).$$

Из полученных данных могут быть сделаны некоторые заключения о характеристиках уровней Sb^{119}. Основное состояние этого ядра, по-видимому, типа $^5/_2{}^+$ [10]. Исходя из мультипольностей переходов 153 и 1220 keV (см. таблицу), уровню 1370 keV можно приписать характеристики от $^1/_2{}^+$ до $^{11}/_2{}^+$. Малая интенсивность прямого перехода 1370 keV (если он вообще существует) говорит о том, что его мультипольность выше $E2$. В этом случае уровень 1370 keV может быть только $^{11}/_2{}^+$. Измеренная функция корреляции каскада 153—1220 keV удовлетворяет последовательностям $^{11}/_2$ (Q) $^{7}/_2$ (D) $^{5}/_2$ или $^{11}/_2$ (D) $^{9}/_2$ (Q) $^{5}/_2$, причем примесь квадрупольного излучения к дипольному в первом случае $\leqslant 10^{-3}$, а во втором $\leqslant 3\cdot 10^{-4}$. Так как согласно измеренному значению $K/L+M$ переход 153 keV преимущественно типа $M1$, то следует принять вторую возможность и приписать уровню 1220 keV характеристику $^{9}/_2{}^+$. Согласно мультипольности перехода 271 keV ($M1$ или $M1+E2$) уровень 271 keV может иметь спин $^{3}/_2{}^+$, $^{5}/_2{}^+$ или $^{7}/_2{}^+$. Поскольку переходы на этот уровень с уровней $^{9}/_2$ (1220 keV) и $^{11}/_2$ (1370 keV) имеют значительную интенсивность, то наиболее вероятное значение — $^{7}/_2{}^+$.

E_γ, keV	I_γ, %	α_K	$K/L+M$	Мультипольность
$152{,}7\pm 0{,}3$	55 ± 10	$0{,}12\pm 0{,}03$	$6{,}3\pm 1$	$M1$ или $M1+E2$
$271{,}0\pm 0{,}5$	35 ± 8	$0{,}04\pm 0{,}005$	$6{,}2\pm 0{,}5$	$M1$ или $M1+E2$
760 ± 10				
800 (?)				
920 ± 10				
950 ± 10	~ 15			
980 ± 20	}60			
1100 ± 10	~ 15			
1220 ± 5	100	$0{,}001\pm 0{,}0002$		$M1$ или $E2$
1370	$\leqslant 1$			
2080 ± 20	$6\pm 0{,}5$			
2350	$\leqslant 0{,}2$			
2570 ± 50	$\sim 0{,}2$			

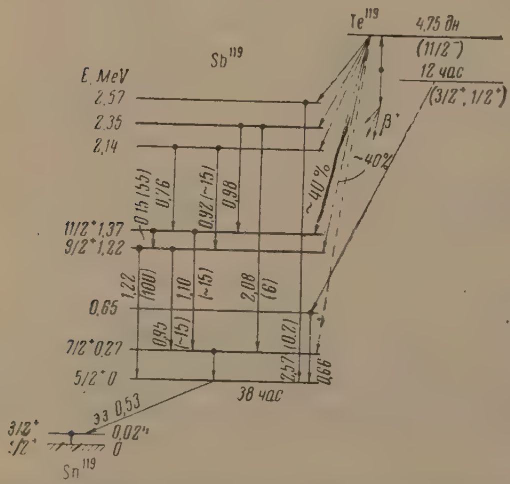


Рис. 4. Схема распада Te^{119}. В скобках приведены относительные интенсивности γ-переходов

Предварительные измерения β — γ-совпадений позволили выделить β^+-компоненты с граничными энергиями около 1,7, 0,9 и 0,4 MeV, находящиеся в совпадении с γ-лучами Te^{119}. Отношение β^+/э.з. составляет несколько процентов. Данные этих измерений требуют уточнения; однако из них можно сделать заключение, что энергия распада Te^{119} находится в пределах от 3 до 4 MeV.

Te^{119} с (T =12 час). В γ-спектре образца, изученном вскоре после выделения теллура, наблюдались γ-переходы с энергиями 650 ± 10 и 1740 ± 20 keV (рис. 10). Их интенсивность убывала с периодом полураспада порядка 10÷15 час. Принимая во внимание результаты работ [2] и [3], эти переходы можно отнести к изомеру Te^{119} с $T=12$ час. Было определено отношение интенсивностей γ-лучей: $I_{1740}/I_{650}\approx 4\%$. Указанные γ-переходы не наблюдались при распаде Te^{119} с $T=4{,}75$ дня. Это можно объяснить тем, что спины изомеров Te^{119} сильно отличаются один от другого и поэтому при их β-распаде в Sb^{119} в последней возбуждаются различные системы уровней. На основании этих данных можно предположить существование в Sb^{119} уровня с энергией 650 keV. Расположение γ-перехода 1740 keV, требует дальнейшего уточнения.

Изомерия Te^{119}. Поскольку Te^{119} попадает в остров изомерии ($81 \geqslant N \geqslant 65$), где происходит конкуренция между уровнями $h_{11/2}$, $d_{3/2}$ и $s_{1/2}$, можно предположить, что один из изомеров Te^{119} имеет спин $^{11}/_{2}{}^{-}$, а другой — $^{3}/_{2}{}^{+}$ или $^{1}/_{2}{}^{+}$ по аналогии с другими нечетными изотопами теллура ($\mathrm{Te}^{121 \div 133}$).

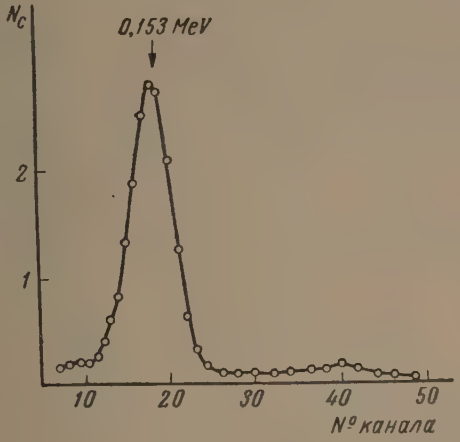


Рис. 5

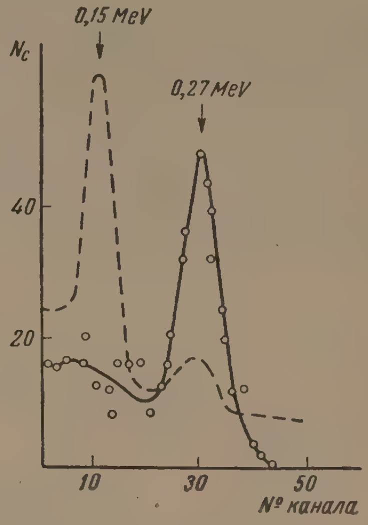


Рис. 6

Рис. 5. Спектр γ-лучей, дающих совпадения с γ-квантами 1220 keV в диапазоне 50 ÷ 300 keV. (По оси ординат — тысячи импульсов)

Рис. 6. Спектр γ-лучей, дающих совпадения с γ-квантами 2080 keV. Пунктиром показан одиночный γ-спектр

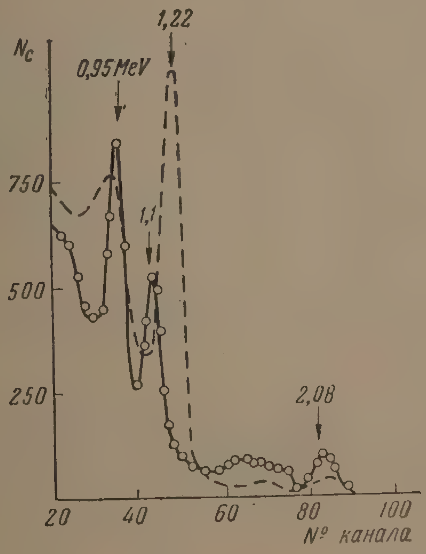


Рис. 7

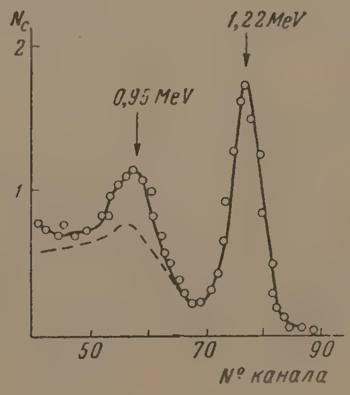
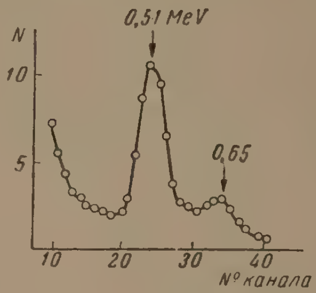


Рис. 8

Рис. 7. Спектр γ-лучей, дающих совпадения с γ-квантами 270 keV. Пунктиром показан одиночный спектр. Из этих измерений может быть определена относительная интенсивность γ-переходов 950 и 1100 keV, не разрешенных в одиночном спектре

Рис. 8. Спектр γ-лучей, дающих совпадения с γ-квантами 153 keV. После вычитания из спектра комптоновского распределения от γ-лучей 1220 keV остается пик, соответствующий γ-переходу с энергией 950 keV. (По оси ординат — тысячи импульсов)

Баланс интенсивностей γ-переходов в Sb^{119} свидетельствует о том, что при распаде Te^{119} с $T = 4{,}75$ дня наиболее интенсивно возбуждаются уровни с энергиями 1220 и 1370 keV с предположительными значениями спинов $^9/_2{}^+$ и $^{11}/_2{}^+$. Оценка $\lg \tau f$ для β-переходов на эти уровни дает для них величину $7 \pm 0{,}4$. Из баланса интенсивностей γ-переходов можно также заключить, что интенсивность β-перехода на уровень 270 keV мала ($<10\%$) и для этого перехода $\lg \tau f > 8$. β-Переходы на эти уровни из состояния Te^{119} с $T = 12$ час, по-видимому, не осуществляются. На основании этого можно предположить, что состояние Te^{119} с $T = 4{,}75$ дня является возбужденным изомерным состоянием со спином $^{11}/_2{}^-$.



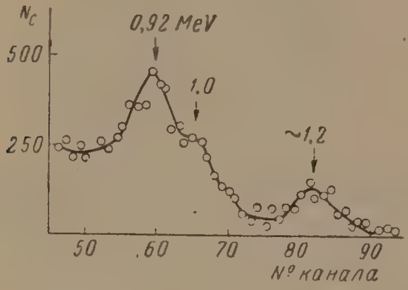


Рис. 9

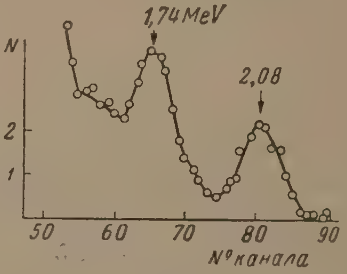


Рис. 10

Рис. 9. Спектр γ-лучей, дающих совпадения с γ-квантами 1220 keV

Рис. 10. Участки сцинтилляционного γ-спектра Те-фракции, измеренного через 2 дня после облучения. Видны пики от γ-лучей 650 и 1740 keV, приписанные изомеру Te^{119} с $T = 12$ час. (По оси ординат — тысячи импульсов)

В этом случае β-переходы на уровни 1370 и 1220 keV должны иметь первый порядок запрета ($\Delta I = 0{,}1$, да), а переход на уровень 270 keV должен быть уникальным ($\Delta I = 2$, да). Это не противоречит приведенным оценкам $\lg \tau f$ для этих переходов. Тогда состояние Te^{119} с $T = 12$ час является основным. Согласно модели Майер оно должно иметь характеристики $^1/_2{}^+$ или $^3/_2{}^+$. Для уточнения этого вопроса необходимо более детальное исследование распада Te^{119}.

Изомерный переход между изомерными состояниями обнаружен не был. По-видимому, парциальное время жизни относительно β-распада в данном случае значительно меньше времени жизни относительно изомерного перехода в основное состояние.

В заключение авторы выражают благодарность В. Н. Мехедову за предоставление источника и интерес к работе, а также студентам физического факультета МГУ Л. Васиной, Б. А. Комиссаровой и Чжен Цзунштуан, оказавшим большую помощь в проведении измерений и обработке экспериментальных результатов.

Литература

1. Lindner M., Perlman J., Phys. Rev., **73**, 1202 (1948).
2. Зайцева Н. Т., Кузнецова М. Я., Левенберг И. Ю., Халкин В. А., Тезисы докладов на IX Всесоюзном совещании по ядерной спектроскопии.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.
3. Зайцева Н. Т., Кузнецова М. Я., Левенберг И. Ю., Покровский В. Н., Халкин В. А., Тезисы докладов на X Всесоюзном совещании по ядерной спектроскопии.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.

4. Делягин Н. Н., Сорокин А. А., Ж. эксперим. и теор. физ. 38, 1106 (1960).
5. Митрофанов К. П., Шпинель В. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1607 (1957).
6. Гнедич А. В., Крюкова Л. Н., Муравьева В. В., Шумшуров В. И., Приборы и техн. эксперим, № 6, 41 (1958).
7. Делягин Н. Н., Сорокин А. А., Форафонтов Н. В., Шпинель В. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, № 2, 913 (1956).
8. Mc Ginnis C. L., Kundu D. N., Bull. Amer. Phys. Soc., ser. II, 3, 63 (1958).
9. Strominger D., Hollander J. M., Seaborg G. T., Table of Isotopes, Rev. Mod. Phys., **30**, № 2, 585 (1958).
10. Слив Л. А., Банд И. М., Таблицы коэффициентов внутренней конверсии гамма-лучей, ч. I. — Изд. АН СССР, М.—Л., 1956.
11. Слив Л. А., Банд И. М., Таблицы коэффициентов внутренней конверсии гамма-лучей, ч. II.—Изд. АН СССР, 1958.
12. Rose M. E., Таблицы коэффициентов конверсии, North Holland Pabl. Co, Amsterdam, 1958.
13. Климентовская М. В., Шаврин П. И., Ж. эксперим. и теор. физ., **36**, 5, 1360 (1959).
14. Кузнецова М. Я., Мехедов В. Н., Рыбаков В. Н., Халкин В. А., Атомная энергия, **4**, вып. 6, 583 (1958).

Приложение

Методика выделения Te и Sb

Облученный йодистый калий (6÷8 г) растворялся в 30 мл 1 *N* HCl, содержащих 5÷10 мг теллура, по 10 мг As, Sn и Sb и следы Ca, Ni, Se, Cu, V и Cr. При помощи H_2S осаждались сульфиды, которые отфильтровывались через стеклянный фильтр № 4 и промывались 0,3 *N* HCl.

После удаления растворимых сульфидов при помощи концентрированной HCl сульфиды As и Te растворялись в смеси соляной и азотной кислот. Дальнейшие операции по выделению радиохимически чистого теллура производились по разработанной ранее методике [14]. В качестве источника для измерений использовался металлический теллур, осаждаемый при помощи SO_2.

Для выделения дочерних продуктов (изотопов сурьмы) металлический теллур растворялся в 8 *M* HCl, содержащей Br_2; затем вводилось 10 мг Sb (V) и производилась экстракция сурьмы диизопропиловым эфиром. Эфирный слой, промытый равным количеством 8 *M* HCl, служил источником для измерений.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Э. Е. БЕРЛОВИЧ, В. В. ИЛЬИН, А. И. КИСЛЯКОВ,
М. К. НИКИТИН и Т. БЭДИКЭ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕРОЯТНОСТЕЙ РАДИАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ ВРАЩАТЕЛЬНЫМИ УРОВНЯМИ ЯДЕР Er^{166} и Tu^{169}

Иттербиевая фракция, отделенная хроматографическим методом от других редкоземельных элементов, образующихся в танталовой мишени под действием протонов с энергией 660 MeV, содержит два долгоживущих изотопа иттербия: Yb^{166} с периодом полураспада 58 час путем электронного захвата превращается в Tu^{166}, который в свою очередь с периодом полураспада 7,7 час, превращается в стабильный изотоп Er^{166}; Yb^{169} с периодом 30,6 дня превращается в устойчивый Tu^{169}. И четно-четное ядро Er^{166} и нечетное ядро Tu^{169} относятся к области сильно деформированных ядер и обладают хорошо выраженной ротационной структурой уровней. При этом в ядре Tu^{169} с нечетным числом протонов, помимо полосы основного состояния с проекцией полного углового момента на ось деформации K, равной половине, по-видимому, имеется еще одна или две полосы с $K = {}^7/_2$.

В настоящей работе исследовались времена жизни первого возбужденного уровня (81keV) ядра Er^{166} и трех уровней (118, 139 и 473 keV) ядра Tu^{169}. Для исследования применялся метод сдвоенного магнитного спектрометра совпадений, позволяющий производить измерение совпадений типов e—e, β—e, Оже — e и Оже — Оже (e — электроны внутренней конверсии, β — электроны распада). Сдвоенный магнитный спектрометр совпадений [1] представляет собой сочетание двух магнитных спектрометров секторного типа с улучшенной фокусировкой [2] с независимо изменяемыми магнитными полями и схемы совпадений с переменной линией задержки. Светосила каждой ветви спектрометра составляет 1% от 4π, разрешение в шкале импульсов — менее 2%. Электроны в этом приборе регистрируются при помощи пластмассовых сцинтиляторов типа POPOP с временем высвечивания $2 \cdot 10^{-9}$ сек.

Ядро Er^{166}

Излучение, возникающее при электронном захвате в ядре Tu^{166}, изучалось в целом ряде работ [3—7], в результате которых схема распада $Tu^{166} \rightarrow Er^{166}$ установлена с большой полнотой [8]. И в спектре электромагнитного излучения, и в спектре электронов конверсии наиболее интенсивными оказываются линии, отвечающие переходам типа $E2$ с энергиями 184 и 81 keV между уровнями 4^+, 2^+ и 0^+ (вверху на рис. 1) ротационной полосы основного состояния ($K = 0$).

В первые дни после выделения в иттербиевой фракции интенсивности линий конверсии перехода 81 keV в ядре Er^{166} в десятки раз превосходят интенсивности самых сильных линий переходов в ядре Tu^{169}. Кроме того, M-линия перехода 81 keV в ядре Er^{166} хорошо разделяется с близкой к ней K-линией перехода 130 keV в ядре Tu^{169}, а K-линия перехода 184 keV — с близкой K-линией перехода 177 keV в ядре Tu^{169}. На рис. 2, представляющем спектр электронов конверсии иттербиевой фракции после распада 58-часового Yb^{166}, местоположения M-линии перехода 81 keV и K-линии перехода 184 keV показаны стрелками.

Препарат иттербия, выделенный хроматографическим методом в виде соли молочной кислоты, наносился в форме узкой полоски на коллодиевую пленку, толщина которой характеризуется наличием интерференционной окраски. Пленка слегка металлизировалась испарением в вакууме.

На рис. 1 приведена в полулогарифмическом масштабе кривая распада первого возбужденного состояния (2^+) ядра Er^{166}, полученная путем измерения числа совпадений K-электронов перехода 184 keV (левая ветвь спектрометра) и M-электронов конверсии перехода 81 keV (правая ветвь спектрометра).

Для периода полураспада получено значение $T_{1/2} = (2{,}0 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-9}$сек. Это значение совпадает с результатом, полученным в нашей лаборатории из распада $\mathrm{Ho}^{166} \to \mathrm{Er}^{166}$ [9] на сдвоенном сцинтилляционном спектрометре совпадений, и, соответственно этому, приводит к прежнему значению внутреннего квадрупольного момента ядра Er^{166}.

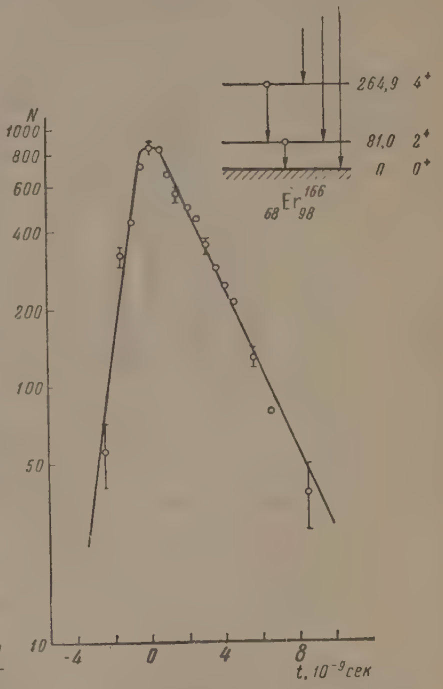


Рис. 1. Кривая распада состояния 81 keV ядра Er^{166} ($T_{1/2} = 2{,}0 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-9}$ сек)

Ядро Tu^{169}

Схема превращения $\mathrm{Yb}^{169} \to \mathrm{Tu}^{169}$, установленная в результате многочисленных исследований электромагнитного и конверсионного излучений [10—15], представлена на рис. 3.

Интерес к исследованию времен жизни возбужденных состояний ядра Tu^{169} определяется, прежде всего, наличием ротационной полосы основного состояния с $K = {}^1/_2$. Такого типа ротационные полосы представляют, как известно, особый случай, при котором нарушается связь между спином нечетной частицы и осью деформации ядра. Это приводит, в частности, к тому, что последовательность значений энергии уровней полосы имеет более сложный вид, чем в остальных случаях, а именно [16]:

$$E_I = \frac{\hbar^2}{2J} I\left[(I+1) + a(-1)^{I+1/2}\left(I+\frac{1}{2}\right)\right], \tag{1}$$

где a — фактор, характеризующий степень нарушения указанной выше связи. Значения входящих в формулу (1) параметров определяются из экспериментальных значений энергий уровней и, например, по данным работы [14]:

$$a = -0{,}763; \ \frac{\hbar^2}{2J} = 12{,}457 \text{ keV}.$$

Далее, при энергиях всего на 200÷300 keV более высоких, чем энергия верхнего уровня (${}^7/_2{}^+$) ротационной полосы основного состояния, находятся уровни с другими состояниями внутреннего движения, имеющие высокие значения спинов (${}^7/_2$, ${}^9/_2$) и интенсивно заселяемые при электронном захвате Yb^{169}, спин которого, по-видимому, равен ${}^7/_2$. Это приводит к появлению сильно запрещенных (благодаря большому разли-

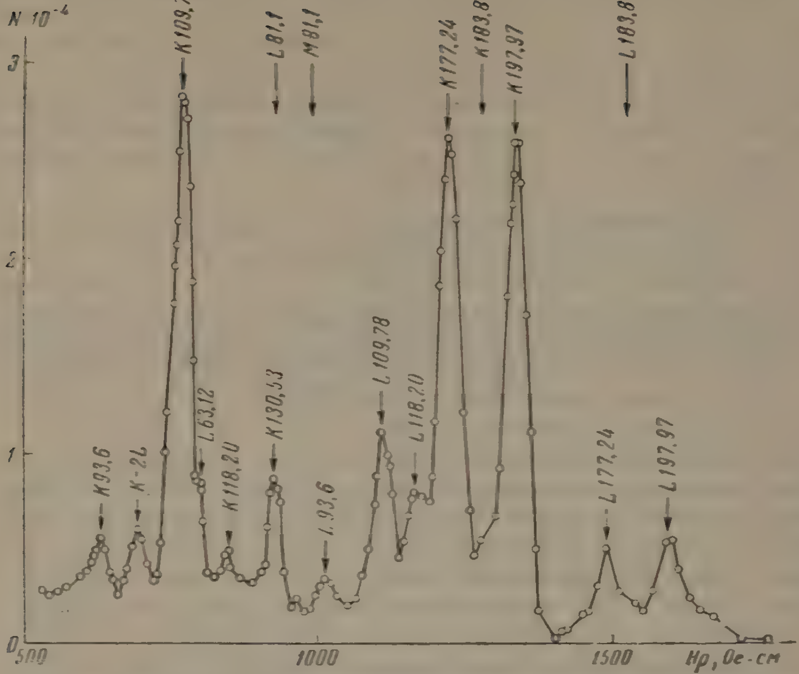


Рис. 2. Спектр электронов конверсии, эмиттируемых Yb^{169}

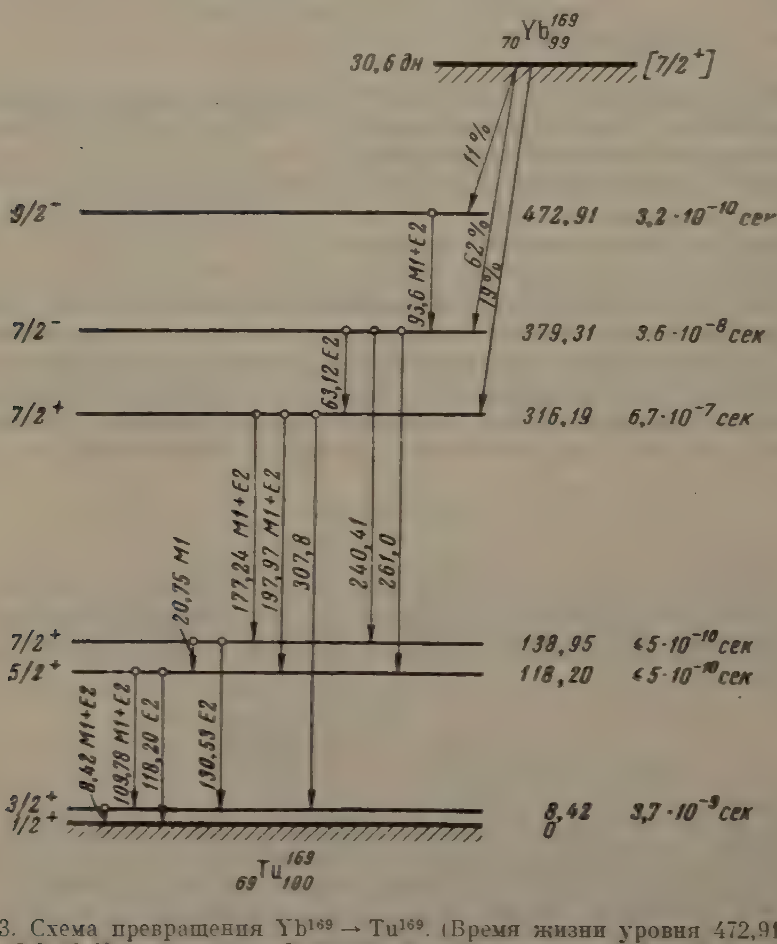

${}_{70}Yb^{169}_{99}$
30,6 дн
[7/2⁺]
11%
62%
19%
9/2⁻
472,91
3,2·10⁻¹⁰ сек
93,6 M1+E2
7/2⁻
379,31
3,6·10⁻⁸ сек
63,12 E2
7/2⁺
316,19
6,7·10⁻⁷ сек
177,24 M1+E2
197,97 M1+E2
307,8
240,41
261,0
20,75 M1
7/2⁺
138,95
≤5·10⁻¹⁰ сек
5/2⁺
118,20
≤5·10⁻¹⁰ сек
8,42 M1+E2
109,78 M1+E2
118,20 E2
130,53 E2
3/2⁺
1/2⁺
8,42
0
3,7·10⁻⁹ сек
${}_{69}Tu^{169}_{100}$

Рис. 3. Схема превращения $Yb^{169} \rightarrow Tu^{169}$. (Время жизни уровня 472,91 keV не $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ сек, как ошибочно указано на рисунке, а $1{,}4 \cdot 10^{-10}$ сек)

чию в значениях проекции углового момента), но в то же время интенсивных переходов с верхних уровней на уровни нижней полосы, которые при электронном захвате Yb^{169} непосредственно не заселяются. Вследствие указанного запрета и относительно малых значений энергий переходов на уровни нижней полосы, времена жизни уровней, дающих начало этим переходам, оказываются весьма большими.

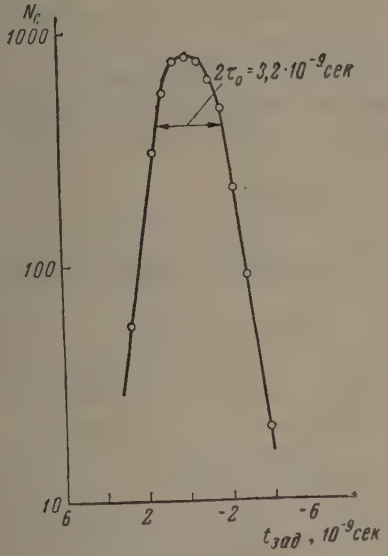


Рис. 4

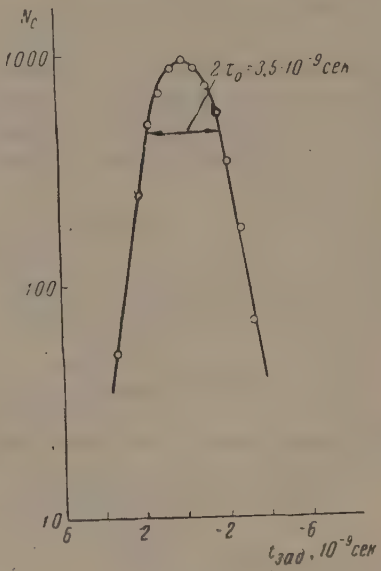


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость числа совпадений между электронами M-линии перехода 110 keV и электронами K-линии перехода 198 keV в ядре Tu^{169} от времени задержки ($T_{1/2} \leqslant 5\cdot10^{-10}$ сек)

Рис. 5. Зависимость числа совпадений между электронами K-линии перехода 130 keV и электронами K-линии перехода 177 keV в ядре Tu^{169} от времени задержки ($T_{1/2} \leqslant 5\cdot10^{-10}$ сек)

А. Переходы между уровнями ротационной полосы основного состояния. Время жизни первого возбужденного уровня ($^3/_2{}^+$) с энергией 8,42 keV было измерено Бикуисом и де Ваардом [17], которые ускоряли электроны конверсии на M-оболочке при помощи высокого напряжения и исследовали совпадения ускоренных электронов с γ-лучами. Они получили для периода полураспада этого уровня значение $T_{1/2} = (3{,}7 \pm 0{,}5)\cdot10^{-9}$ сек, что после учета конверсии на M- и N-оболочках дает для радиационного периода величину $T_\gamma = (3{,}0 \pm 0{,}4) \times \times 10^{-7}$ сек, которая находится в удовлетворительном согласии с результатом проделанного авторами указанной работы вычисления вероятности $M1$-перехода внутри полосы с $K = {}^1/_2$ при помощи формул, данных для этого случая Моттельсоном и Нильссоном [18]: $T_\mathrm{H} = 3{,}6\cdot10^{-7}$ сек.

Для измерения времени жизни второго возбужденного уровня ($^5/_2{}^+$) с энергией 118 keV мы исследовали совпадения между электронами конверсии переходов 198 и 110 keV. На рис. 2 показан спектр электронов конверсии, испускаемых источником Yb^{169}, снятый на одной из ветвей сдвоенного магнитного спектрометра. Правая ветвь настраивалась на линию $K198$, левая — на линию $K110$. Кривая совпадений, представленная в полулогарифмической шкале на рис. 4, оказалась симметричной. По спаду левой ветви кривой можно оценить верхний предел периода полураспада уровня 118 keV: $T_{1/2} \leqslant 5\cdot10^{-10}$ сек. Время жизни этого уровня определяется главным образом смешанным переходом типа $M1+E2$ с энергией 110 keV, ибо интенсивность чистого $E2$-перехода с энергией 118 keV равна $\sim 10\%$ [13].

В смешанном переходе 110 keV доля примеси типа $E2$ составляет всего 2,5% [19]. Поэтому, считая его чистым магнитным дипольным переходом, принимая значения полных коэффициентов конверсии переходов 110 и 118 keV равными, соответственно, $\alpha_{110}=2{,}39$ и $\alpha_{118}=1{,}46$ и воспользовавшись соотношением

$$T_{\gamma\,110}=[(1+\alpha_{110})+0{,}1\,(1+\alpha_{118})]\,T_{1/2},$$

получим для верхнего предела радиационного периода полураспада ($M1$-переход с энергией 110 keV) значение $T_{\gamma\,110}\leqslant 1{,}8\cdot 10^{-9}$ сек.

Можно рассчитать, что предсказывает для этого случая обобщенная модель. Вероятность перехода типа $M1$ дается выражением [16]:

$$\lambda\,(M1)=\frac{16\pi}{9}\cdot\frac{1}{\hbar}\cdot\left(\frac{\Delta E}{\hbar c}\right)^{3}\cdot B\,(M1), \tag{2}$$

где $B\,(M1)$ — приведенная вероятность, которая для переходов внутри полосы с $K={}^1/_2$ имеет вид [18]:

$$B\,(M1)=\frac{3}{64\pi}\left(\frac{e\hbar}{2Mc}\right)^{2}\frac{2I+1}{I+1}G_0^2\,[1+(-1)^{I-1/2}\,b_0]^2, \tag{3}$$

причем параметры G_0 и b_0 выражаются так:

$$G_0=3\mu-\frac{1}{2}g_s+g_l\,(1-a)-g_R\,(2-a); \tag{3а}$$

$$b_0=-\frac{1}{2G_0}\left[3\mu+\frac{1}{2}g_s-g_l\,(1-a)-g_R\,(1+a)\right]. \tag{3б}$$

Экспериментальное значение параметра a приведено выше. Значение магнитного момента ядра Tu^{169}, определенное в работе [20], равно $\mu=(-0{,}20\pm 0{,}05)$ яд. магнетона.

Спиновый и орбитальный g-факторы для нечетно-протонного ядра Tu^{169} можно принять равными соответственным g-факторам нечетного протона:

$$g_s=5{,}58 \text{ и } g_l=1,$$

а значение g-фактора для коллективного вращения —

$$g_R=\frac{Z}{A}\doteq 0{,}41.$$

При помощи формул (2), (3), (3а) и (3б) получаем:

$$T_\gamma\,(M1)=\frac{\ln 2}{\lambda_\gamma}=2{,}7\cdot 10^{-11}\text{ сек},$$

что не противоречит найденному из опыта значению верхнего предела радиационного периода полураспада для $M1$-перехода 110 keV.

При измерении времени жизни третьего возбужденного уровня $({}^7/_2{}^+)$ с энергией 139 keV исследовались совпадения между электронами конверсии переходов 177 (правая ветвь спектрометра) и 131 keV (левая ветвь). Результаты измерений приведены на рис. 5. Они также позволяют определить лишь значение верхнего предела периода полураспада: $T_{1/2}\leqslant 5\cdot 10^{-10}$ сек.

Ввиду того что интенсивность перехода 20, 75 keV с уровня ${}^7/_2{}^+$ крайне мала, время жизни этого уровня практически определяется чистым $E2$-переходом с энергией 131 keV. С учетом полного коэффициента конверсии ($\alpha_{131}=1$) для радиационного периода полураспада получаем $T_\gamma\leqslant 1\cdot 10^{-9}$ сек.

Зная значение параметра a и используя величину деформации (0,28), полученную из опытов по кулоновскому возбуждению [21], при помощи формул для вероятности переходов типа $E2$ в нечетном ядре внутри полосы с $K = {}^{1}/_{2}$ при изменении спина на две единицы можно получить, что ожидаемое значение радиационного периода полураспада должно быть равно $3{,}7 \cdot 10^{-10}$ сек.

Б. Время жизни уровня 473 keV. Определение времени жизни самого верхнего (${}^{9}/_{2}^{-}$) из уровней ядра Tu^{169}, возбуждаемых в процессе превращения $\mathrm{Yb}^{169} \rightarrow \mathrm{Tu}^{169}$ является весьма существенным для установления его природы. Дело в том, что у сильно деформированных ядер с нечетным массовым числом существует значительное количество состояний одночастичного происхождения с временами жизни, бо́льшими 10^{-8} сек [22]. В частности, в самом ядре Tu^{169} существуют одночастичные уровни с периодами полураспада $6{,}7 \cdot 10^{-7}$ сек (316 keV) и $3{,}6 \cdot 10^{-8}$ сек (379 keV).

Хэтч и др. [13] интерпретировали этот уровень как первый возбужденный уровень вращательной полосы, основанной на одночастичном уровне ${}^{7}/_{2}^{-}$ (379 keV). В пользу такой интерпретации существуют следующие аргументы: во-первых, переход 94 keV с уровня ${}^{9}/_{2}^{-}$ на уровень ${}^{7}/_{2}^{-}$ представляет смешанный переход типа $M1 + E2$ (примесь $E2$, согласно [19], составляет 3,5%), что характерно для переходов внутри вращательной полосы в нечетных ядрах между уровнями с изменением спина на единицу; во-вторых, из рассмотрения диаграммы Нильссона [23] вытекает, что над уровнем ${}^{7}/_{2}^{-}$ не существует ни одной одночастичной орбиты с отрицательной четностью ближе чем на расстоянии нескольких сот килоэлектронвольт. В случае правильности интерпретации уровня ${}^{9}/_{2}^{-}$ как вращательного время жизни его должно быть порядка 10^{-10} сек.

Измерения Михелича и др. [24], исследовавших совпадения между рентгеновыми лучами K-захвата и γ-квантами, привели к значению периода полураспада рассматриваемого уровня $T_{1/2} = 4 \cdot 10^{-7}$ сек, что резко противоречит интерпретации его как вращательного. Поэтому они интерпретировали его как одночастичный.

Далее, Натан и Марклунд [25] измеряли совпадения между L-электронами конверсии перехода 94 keV, наблюдаемыми в магнитном спектрометре, и рентгеновыми лучами K-захвата, регистрируемыми при помощи кристалла йодистого натрия. Они получили значение верхнего предела — $T_{1/2} \leqslant 5 \cdot 10^{-8}$ сек. Однако этот результат не исключал интерпретации уровня как одночастичного.

Наконец, Хэтч и Ольбергер [26] изучали совпадения между L-электронами конверсии перехода 94 keV, регистрируемыми магнитным спектрометром, и рентгеновыми лучами K-захвата. При этом, в отличие от Натана и Марклунда, для улучшения временно́го разрешения они регистрировали рентгеновы лучи при помощи кристалла антрацена и получили, что $T_{1/2} \leqslant 3 \cdot 10^{-9}$ сек. Этот результат согласуется с предположением о вращательной природе уровня ${}^{9}/_{2}^{-}$ (473 keV).

С целью разрешения проблемы мы предприняли измерения по методике сдвоенного магнитного спектрометра, свободной от недостатков применявшихся ранее методов и сочетающей хорошее энергетическое разрешение с хорошим временны́м разрешением.

Для определения времени жизни состояния 473 keV использовались совпадения между K-электронами внутренней конверсии перехода 94 keV и электронами Оже (K — $2L$), конкурирующими в процессе электронного захвата с рентгеновыми лучами. Оба пика хорошо проявляются в спектре рис. 2. Энергия электронов конверсии равна 34 keV, энергия электронов Оже — 39 keV. Хотя выход электронов Оже составляет в рассматриваемой области атомных номеров величину порядка 7%, интенсивность ветви K-захвата на рассматриваемый уровень составляет лишь 10%, а большое число электронов интересующего нас Оже-пика сопровождает многочисленные конверсионные переходы в ядре Tu^{169} (в том числе и переход 94 keV); простой расчет (с учетом светосилы спектрометра, интенсивности ветви, выхода люминесценции и разрешающего времени схемы совпадений) показывает, что и абсолютная скорость требуемых совпадений, и отношение числа действительных и случайных совпадений являются вполне достаточными для проведения подобных измерений.

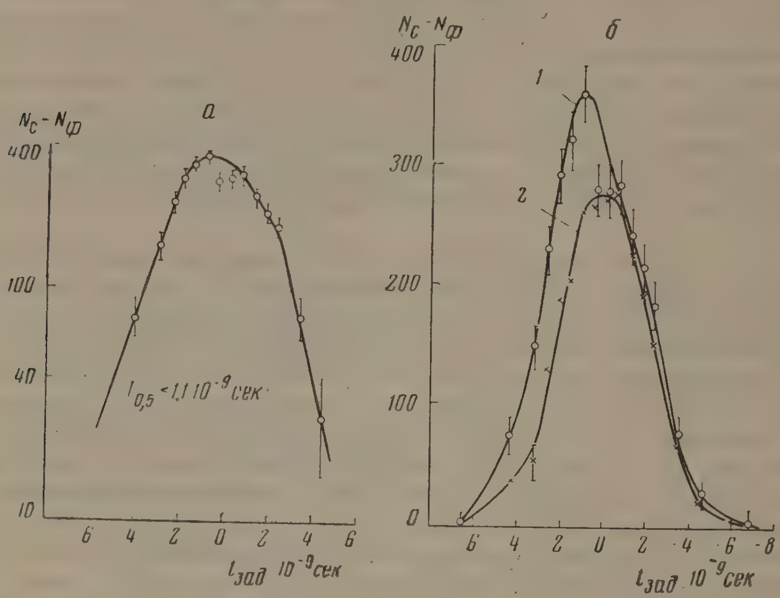


Рис. 6. Зависимость числа совпадений электронов K-линии перехода 94 keV в ядре Tu^{169} и электронов Оже от времени задержки: *а* — совпадения K 93,6 — Оже; *б* — совпадения K 93,6 — Оже (*1*) и Оже — Оже (*2*)

Полученная кривая совпадений (рис. 6, *а*) оказывается симметричной (ширина на полувысоте $2\tau \approx 5\cdot 10^{-9}$ сек). По спаду левой ветви, где в случае достаточно большого времени жизни могла бы проявиться экспонента, можно оценить, что верхний предел для времени жизни не более $1,1\cdot 10^{-9}$ сек.

Однако можно определить не только верхний предел, но и самую величину времени жизни, если подыскать «быстрый» переход с такими же энергиями электронов, как и в рассматриваемом случае. В качестве «быстрой» кривой можно воспользоваться совпадениями типа Оже—Оже. Электроны Оже, обусловливающие эти совпадения, сопровождают конверсию в двух исследованных каскадах (198—110 и 177—130 keV), для которых, как показано выше, периоды полураспада промежуточных уровней $T^1/_2 \leqslant 5\cdot 10^{-10}$ сек. В этом опыте обе ветви сдвоенного магнитного спектрометра настраивались на линию $K—2L$. Ввиду того что электроны Оже, сопровождающие оба образующих каскад конверсионных перехода, попадают в любую из ветвей спектрометра, наличие конечного времени жизни промежуточного уровня приводит лишь к небольшому расширению кривой совпадений, но не сказывается на положении центра тяжести.

Из двух серий опытов (на рис. 6 приведены результаты одной из них) получено среднее значение смещения центров тяжести кривых совпадений K94—Оже и Оже—Оже, равное $6,1\cdot 10^{-10}$ сек.

Однако для вычисления времени жизни уровня из полученной величины смещения центров тяжести необходимо учесть следующие методические эффекты.

1. При перестройке левой ветви спектрометра с конверсионной линии K94 на линию Оже $K—2L$ энергия электронов изменилась с 34,1 до

39,3 keV. При этом уменьшилось время пролета электронами расстояния от источника до детектора ($l_{ср} = 58$ см). Разность времен пролета в двух случаях составляет $4 \cdot 10^{-10}$ сек, что приводит к смещению кривой совпадений на эту же величину вправо. Это добавочное смещение должно быть вычтено из экспериментального значения.

2. Между моментом попадания электрона в детектор (фосфор) и моментом возникновения l-го электрона на фотокатоде ФЭУ существует конечный интервал времени, который определяется известной формулой Поста и Шиффа:

$$\bar{t} = \frac{\tau_ф l}{n}\left(1 + \frac{l+1}{2n} + \ldots\right), \tag{4}$$

где $\tau_ф$ — время высвечивания фосфора; n — число фотоэлектронов.

Для применяемого в работе пластмассового сцинтиллятора $\tau_ф = 2 \cdot 10^{-9}$ сек, световой выход составляет приблизительно 0,8 от светового выхода стильбена. Это означает, что для энергий 34,1 и 39,3 keV при эффективности фотокатода в 10% величина n составляет 7 и 8 электронов, соответственно. Из измеренной на аноде ФЭУ амплитуды импульсов и потенциала запирания ограничительной лампы следует, что нижний предел срабатывания нашей схемы составляет не более двух фотоэлектронов. Среднее время появления второго фотоэлектрона для энергий регистрируемых частиц 34,1 и 39,3 keV составляет $7{,}2 \cdot 10^{-10}$ и $6{,}1 \cdot 10^{-10}$ сек, соответственно. Это означает, что при перестройке левой ветви спектрометра центр тяжести кривой совпадений дополнительно сместится на $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ сек.

3. Полученная после вычитания рассмотренных выше двух поправок величина смещения центров тяжести кривых, равная $1 \cdot 10^{-10}$ сек $(6{,}1 \cdot 10^{-10} - 4 \cdot 10^{-10} - 1{,}1 \cdot 10^{-10})$, должна быть умножена на два. Это связано с тем, что, кроме совпадений типа e—Оже, соответствующих электронам Оже, возникающим при электронном захвате, существуют также «быстрые» совпадения этого же типа, соответствующие электронам Оже, сопровождающим электроны внутренней конверсии на K-оболочке перехода 94 keV. Количество совпадений обоих типов одинаково, что приводит к уменьшению наблюдаемого на опыте взаимного смещения центров тяжести кривых совпадений в 2 раза. Таким образом, после введения всех поправок для периода полураспада состояния 473 keV получаем следующее значение: $T_{1/2} = (1{,}4 \pm 0{,}7) \cdot 10^{-10}$ сек. Указанная ошибка значительно превосходит отклонение от среднего значения ввиду возможности неисключенных систематических ошибок.

Радиационное время жизни, полученное путем учета конверсии для $M1$-перехода 94 keV (примесь $E2$ незначительна), оказывается в 31 раз большим времени жизни, вычисленного по Вайскопфу.

Из этих измерений можно с определенностью заключить, что уровень 473 keV ($^9/_2{}^-$) является первым возбужденным уровнем третьей ротационной полосы, основанной на уровне 379 keV ($^7/_2{}^-$) с $K = {}^7/_2$.

В. Переходы между уровнями различных ротационных полос. Переходы между уровнями разных полос в ядре Tu^{169} исследованы в нашей лаборатории ранее при помощи сдвоенного сцинтилляционного спектрометра совпадений [27]. Полученные в [27] результаты суммированы в таблице.

В графах 7 и 8 таблицы приведены, соответственно, радиационные времена жизни, найденные из опыта и вычисленные по одночастичной формуле Вайскопфа; в графе 9 дан F-фактор, определенный как отношение экспериментальной и одночастичной вероятностей радиационных переходов (или обратное отношение времен жизни) и являющийся мерой затрудненности перехода. Из таблицы видно, что переходы типа $E2$ заторможены на 3 порядка, переходы типа $M1$ — на 6 порядков, переходы типа $E1$ с энергиями 240 и 260 keV — на 8 порядков, а переход 63 keV — на 5 порядков.

Большое время жизни уровня 316 keV уже в работе [28] было объяснено запретом по квантовому числу K. Действительно, все переходы с этого уровня идут на уровни нижней полосы, причем $\Delta K = 3$. Степень запрета, характеризуемая числом

$$\nu = \Delta K - L,$$

где L — мультипольность перехода, для переходов типа $M1$ равная двум, а для переходов типа $E2$ — единице.

Таким образом, для всех переходов с уровня 316 keV величина затрудненности на каждую единицу запрета составляет три порядка. Интересно отметить, что это относится и к переходу типа $E2$, хотя в других случаях электрические квадрупольные переходы в деформированных ядрах ускорены на два порядка.

Характеристики переходов между уровнями разных ротационных полос Tu^{169}

Энергия уровня, keV	$T_{1/2}$ эксп, сек	Энергия перехода, keV	Тип перехода	Относительная интенсивность γ-линий	α полн.	$\tau_{\gamma \text{эксп}}$, сек	$\tau_{\text{Вайск}}$, сек	$F = \frac{\tau_{\text{Вайск}}}{\tau_{\gamma \text{эксп}}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
316	$(6{,}7 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-7}$	177	$E2$	5,6	0,54	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$	$8{,}3 \cdot 10^{-8}$	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$
		177	$M1$	25	0,87	$6{,}4 \cdot 10^{-6}$	$5{,}8 \cdot 10^{-12}$	$0{,}9 \cdot 10^{-6}$
		198	$E2$	4,6	0,45	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
		198	$M1$	46	0,83	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$	$4{,}1 \cdot 10^{-12}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$
		308	$E2$	18	0,05	$9{,}0 \cdot 10^{-6}$	$5{,}2 \cdot 10^{-9}$	$0{,}58 \cdot 10^{-3}$
379	$(3{,}6 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-8}$	63	$E1$	65	0,9	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$
		240	$E1$	1	0,03	$6{,}4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{-14}$	$0{,}34 \cdot 10^{-8}$
		260	$E1$	8	0,03	$7{,}8 \cdot 10^{-7}$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$

Величина затрудненности на единицу запрета для переходов 240 и 260 keV типа $E1$ с уровня 379 keV составляет 4 порядка. Что касается перехода 63 keV между уровнями $7/2^-$ и $7/2^+$, его затрудненность не связана с K-запретом, но, как показано в [27], вызвана запретом по асимптотическим квантовым числам Λ, Σ и n_z, из которых первые два представляют, соответственно, проекции орбитального и спинового моментов количества движения на ось деформации, а третье — квантовое число нуклонных колебаний вдоль этой оси. Значения этих трех квантовых чисел, которые можно получить при помощи работы Нильссона [23] и известной из работ по кулоновскому возбуждению [21] деформации ядра Tu^{169} (0,28), таковы:

для уровня 379 keV $\Lambda=3$, $\Sigma=\ 1/2$, $n_z=2$;
для уровня 316 keV $\Lambda=4$, $\Sigma=-1/2$, $n_z=0$.

При помощи правил отбора по асимптотическим квантовым числам, полученным Войханским [29], можно установить, что в рассматриваемом случае по каждому из этих чисел имеет место запрет на единицу. Вероятность перехода на каждую единицу запрета уменьшается, таким образом, в 10÷100 раз, как это имеет место в большинстве случаев [29].

Радиационное время жизни, вычисленное при помощи формул Нильссона [23] для вероятностей одночастичных переходов в деформированных ядрах, оказалось для рассматриваемого случая равным $\tau_H = 2{,}3 \cdot 10^{-8}$ сек, что значительно лучше согласуется с экспериментальным значением: $\tau_H/\tau_\gamma = 0{,}21$.

Вся информация о временах жизни уровней ядра Tu^{169} представлена на рис. 3 (см. Примечание при корректуре).

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Литература

1. Берлович Э. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., 24, 336 (1960).
2. Берлович Э. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., 18, 589 (1954).
3. Городинский Г. М., Мурин А. Н., Покровский В. Н., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1004 (1957).
4. Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Сергиенко В. А., Материалы совещания в ОИЯИ по применению радиохимических методов изучения ядерных реакций и β — γ-спектроскопии нейтронодефицитных ядер, т. III, стр. 12.— Дубна, 1958.
5. Барановский В. И., Мурин А. Н., Покровский В. Н., Материалы совещания в ОИЯИ по применению радиохимических методов изучения ядерных реакций и β— γ-спектроскопии нейтронодефицитных ядер, т. III, стр. 22.— Дубна, 1958.
6. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Дмитриев А. Г., Морозов В. А., Калямин А. В., Материалы совещания в ОИЯИ по применению радиохимических методов изучения ядерных реакций и β — γ-спектроскопии нейтронодефицитных ядер, т. III, стр. 32.—Дубна, 1958.
7. Григорьев Е. П., Джелепов Б. С., Золотавин А. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 188 (1959).
8. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Схемы распада радиоактивных ядер.— Изд. АН СССР., М. — Л., 1958.
9. Берлович Э. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 1438 (1956).
10. Martin S., Jensen I., Hughes F., Nichols R., Phys. Rev., 82, 580 (1951).
11. Johansson S., Phys. Rev., 100, 835 (1955).
12. Cork J., Brice M., Martin O., Schmid L., Helmer R., Phys. Rev., 101, 1042 (1956).
13. Hatch E., Boehm F., Marmier P., Du Mond J., Phys. Rev., 104 745 (1956).
14. Баранов С. А., Полевой Р. М., Родионов Ю. Ф., Шишкин Г. В., Атомная энергия, 3, № 9, 456 (1957).
15. Громов К. Я., Джелепов Б. С., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 775 (1958).
16. Бор О., Вращательные состояния ядер. Статья в сб. Проблемы современной физики, 1. Обобщенная модель ядра.— Изд. ИЛ, Москва, 1956.
17. Beekhuis H., De Waard, Physica, 24, 767 (1958).
18. Mottelson B. R., Nilsson S. G., Z. Phys., 141, 217 (1955).
19. Кельман В. М., Мецхваришвили Р. Я., Преображенский Б. К., Романов В. А., Тучкевич В. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 37, 639 (1959).
20. Lindenberg K., Stendel A., Naturwissenschaften, 42, 41 (1955).
21. Моттельсон Б., Нильссон С., Классификация нуклонных состояний в деформированном ядре. Статья в сб.: Проблемы современной физики, 1. Обобщенная модель ядра.— Изд. ИЛ, Москва, 1956.
22. Mottelson B. R., Nilsson S. G., Mat.-fys. Skriftas Köngl. Dans. Vid. Selsk., 1, № 8, 1—105 (1959).
23. Nilsson S. G., Kgl. danske vid. selskab. Mat.-fys. medd., 29, № 16, 1—68 (1955).
24. Mihelich, Ward, Jacob, Phys. Rev., 103, 1285 (1956).
25. Nathan O., Marklund I., Nucl. Phys., 6, 102 (1958).
26. Hatch E., Alburger D., Phys. Rev., 110, 1116 (1958).
27. Берлович Э. Е., Клементьев В. Н., Флейшер В. Г., Ларионов О. В., Муртазин Ф. Ш., Апостолов Д. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 37, 1202 (1959).
28. Koički S., Koički A., Bull. Inst. Nucl. Sci. Boris Kidrich, 6, 1 (1956).
29. Войханский М. Е., Ж. эксперим. и теор. физ., 33, 1004 (1957).
30. Blaugrund A. E., Phys. Rev. Letters, 3, 226 (1959).

Примечание при корректуре. После того как статья была сдана в печать, нам стала известна работа [30], в которой автор при помощи микроволнового метода измерил времена жизни двух уровней ядра Tu^{169} и получил для уровня 118 keV $T_{1/2} = (6{,}2 \pm 1{,}0) \cdot 10^{-11}$ сек, а для уровня 139 keV $T_{1/2} = (2{,}9 \pm 0{,}7) \cdot 10^{-10}$ сек, что не противоречит результатам нашей работы.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

Л. И. БОЛОТИН, А. П. КЛЮЧАРЕВ, Ю. Ф. КУЛЫГИН,
Ю. Н. РАНЮК, Е. И. РЕВУЦКИЙ и Н. Я. РУТКЕВИЧ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ УГЛЕРОДА С ЯДРАМИ ФОТОЭМУЛЬСИИ

В настоящей работе изучалось взаимодействие ионов углерода с ядрами фотоэмульсии. В состав эмульсии входит сравнительно небольшое число элементов, которые условно могут быть разделены на «легкие» — углерод, азот и кислород, и «тяжелые» — бром и серебро.

Пучок ионов углерода, ускоренных до энергии 110 MeV, проходил через магнитный анализатор, вырезался диафрагмой и падал на фотопластинку, расположенную под углом 25° к оси пучка. Время облучения подбиралось таким, чтобы плотность треков была удобна для просмотра эмульсий. На пластинках наблюдались расщепления с испусканием заряженных частиц: протонов, α-частиц и более тяжелых осколков.

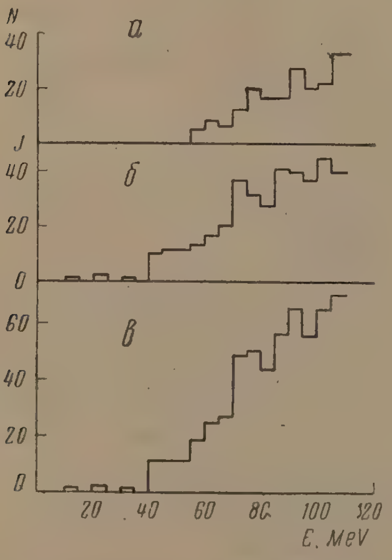


Рис. 1. Зависимость количества образованных звезд от кинетической энергии иона на ядрах: *а* — Ag, Br (203 случая); *б* — C, N, O (391 случай); *в* — на всех ядрах — сумма (594 случая)

Благодаря использованию дискриминационных эмульсий (тип Д, НИКФИ) мы надежно различали однозарядные и двухзарядные частицы. Вследствие сложного состава эмульсии нельзя было точно определить, с каким ядром взаимодействовал налетающий ион. Однако, даже не производя полного энергетического анализа звезды, можно было по пробегу ядра отдачи оценить, на легком или тяжелом ядре эмульсии произошло данное столкновение.

Зная начальную энергию иона углерода и измерив его пробег до столкновения, можно определить, какую кинетическую энергию имеет углерод в момент столкновения. На рис. 1 приведена зависимость количества образования звезд от кинетической энергии иона.

Кулоновский барьер при взаимодействии ионов углерода с углеродом, азотом и кислородом составляет 18÷20 MeV, с бромом и серебром — 40÷÷50 MeV. Из данных рис. 1 следует, что порог образования звезд лежит значительно выше потенциального барьера для легких ядер и приблизительно равен порогу для тяжелых.

В таблице приведены реакции с испусканием различного числа заряженных частиц, вызванных ионами углерода. Обращает на себя внимание как разнообразие реакций, так и большое преобладание вылета α-частиц по сравнению с протонами: из 1300 заряженных частиц только 300 частиц можно отнести к протонам или другим однозарядным частицам.

Преобладание выхода α-частиц по сравнению с протонами можно понять, если учесть, что энергетически для ядра C^{12} наиболее выгодным яв-

Характеристики реакций

Продукты реакций	Бомбардируемые ядра		Продукты реакций	Бомбардируемые ядра		Продукты реакций	Бомбардируемые ядра	
	C, N, O	Br, Ag		C, N, O	Br, Ag		C, N, O	Br, Ag
p	6	28	$2p$, 2α	5	1	p, f	2	1
$2p$	8	5	α	28	65	α, f	14	7
$3p$	1	—	2α	81	67	2α, f	15	6
α,p	33	49	3α	67	46	3α, f	10	4
p, 2α	44	20	4α	14	8	p, α, f	11	4
p, 3α	16	3	5α	2	—	p, 2α, f	6	1
p, 4α	1	1	6α	13	—	p, 3α, f	2	1
$2p$, α	13	4	7α	3	—	$2p$, α, f	2	—

ляется развал на три α-частицы. Энергия связи ядра углерода по отношению к развалу на три α-частицы составляет 7,3 MeV, т. е. вдвое меньше, чем энергия связи последнего нейтрона (18 MeV) и последнего протона (16 MeV) в ядре углерода. Больший выход α-частиц по сравнению с протонами наблюдался и в работе Парфановича и др. [1] при облучении эмульсий ионами кислорода и азота.

Представляют интерес шести- и семилучевые звезды (рис. 2), образованные двухзарядными частицами. Расчет кинематики 20 таких звезд хорошо согласуется с предположением, что произошел развал как бомбардирующегося ядра, так и ядра мишени на α-частичные фрагменты.

Значительная часть реакций происходит с испусканием осколков, более тяжелых, чем α-частицы.

Наблюдаемые реакции с выходом протонов α-частиц и, возможно, нейтронов можно рассматривать как идущие через составное ядро, в то время как реакции, в результате которых выходят только α-частицы, скорее всего можно трактовать, как прямое взаимодействие налетающей частицы с ядром мишени. На это указывает угловое распределение α-частиц, направленное преимущественно вперед.

Процесс такого прямого взаимодействия в последнее время рассмотрен Инопиным [2] с привлечением α-частичной модели. В этой модели Инопин рассматривает ядро бериллия в виде гантели, составленной из двух α-частиц, слабо связанный нейтрон — движущимся вокруг них, ядро углерода — в виде равностороннего треугольника, в вершинах которого расположены α-частицы; в ядре кислорода α-частицы расположены в вершинах тетраэдра. В первом приближении принимается, что радиус ядра мишени значительно больше средних размеров налетающей частицы, а также пренебрегается кулоновским отталкиванием, что допустимо при достаточно большой начальной энергии налетающей частицы по сравнению с потенциальным барьером.

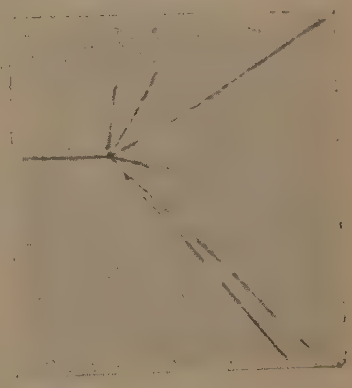


Рис. 2. Звезда, образованная при столкновении иона углерода с кислородом

При столкновении налетающей частицы на краю потенциала ядра мишени возможно поглощение ядром одной α-частицы для Be, одной или двух — для углерода и одной, двух или трех α-частиц для кислорода, при этом будут наблюдаться одно-, двух- и трехлучевые α-частичные звезды.

В случае углерода расчет дает равные сечения для срыва одной и двух α-частиц. Полученные нами результаты в пределах статистических ошибок согласуются с этим выводом: число однолучевых α-звезд (65) равно числу двухлучевых (67) при взаимодействии ионов углерода с тяжелыми ядрами.

По-видимому, α-частичная модель найдет свое применение при изучении ядерных реакций, возникающих при взаимодействии тяжелых ядер с α-коррелированными ядрами.

Более подробный анализ прямых взаимодействий, а также реакций с образованием составного ядра потребует дальнейшего тщательного изучения их на более обширном материале.

Физико-технический институт
Академии наук УССР

Литература

1. Парфанович Д. М., Семчинова А. М., Флеров Г. Н., Ядерные реакции при малых и средних энергиях. Тр. Всес. конференции, стр. 517. Ноябрь, 1957.
2. Инопин Е. В., Укр. фiз. ж., № 5 (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIV, № 12 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1960

ТЕМАТИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ Т. XXIV ЖУРНАЛА «ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР, СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ» ЗА 1960 г.

МАТЕРИАЛЫ II ВСЕСОЮЗНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ФИЗИКЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ

№ 1

Г. И. Сканави 2
Р. Х. Коул. Диэлектрическая релаксация в жидких спиртах, галоидалкилах и растворах 4
М. Мага и К. Бро. О диэлектрической поляризации некоторых алифатических спиртов 10
А. Пекара. Диэлектрическая проницаемость жидких диэлектриков в сильных электрических полях 19
Ч. Ф. Смайс. Диэлектрическая поляризация, размеры и форма молекул 25
Дискуссия 32
К. В. Бёр. Неоднородность распределения поля и плотности тока в монокристаллах CdS 36
К. В. Бёр. Некоторые теоретические соображения относительно неоднородного распределения поля при электрическом пробое 43
Э. И. Адирович. Влияние автоэлектронной эмиссии на распределение сильных полей в твердых телах 49
Е. А. Конорова. Токи в щелочно-галоидных кристаллах, обусловленные эмиссией электронов из катода в сильных электрических полях 58
Е. А. Афанасьева, В. С. Виноградов и Е. А. Конорова. Зависимость тока в монокристаллах KBr от температуры и напряжения в предпробивных полях 66
А. А. Воробьев и Г. А. Воробьев. Закономерности импульсного пробоя твердых диэлектриков 75
Ф. Обенаус. Пробивное напряжение толстых изолирующих слоев в неоднородном поле 84
Дискуссия 91
Ю. И. Горкун и К. Б. Толпыго. Особенности движения быстрых носителей тока в полярных кристаллах 94
А. Е. Глауберман. О новой форме полярной модели кристалла 101
Э. Г. Петцольд. Некоторые электролюминесцентные свойства окиси цинка с примесью окиси висмута 104
Дискуссия 108

№ 2

А. М. Каштанова, И. И. Курцева и Г. И. Сканави. Изучение релаксационной поляризации и фазового состава диэлектриков системы $SrTiO_3 - Bi_2O_3 \cdot nTiO (n = 2{,}3)$ 114
Г. И. Сканави. К вопросу о времени релаксации и функции распределения квазидиполей в ионных кристаллах с дефектной структурой 124
Е. В. Синяков и А. М. Солак. Релаксационная поляризация системы $SrTiO_3 \cdot nMnO$ 132
Дискуссия 135
Н. П. Богородицкий, Б. А. Кулик и И. Д. Фридберг. Диэлектрические потери ионных кристаллов в связи с их структурой 137
К. А. Водопьянов и Г. И. Галибина. Исследование диэлектрических потерь в твердых диэлектриках на высокой частоте 142
В. В. Панченко. Тепловое расширение, диэлектрическая проницаемость и потери щелочно-галоидных кристаллов 150
В. Н. Лозовский. О релаксационной поляризации и потерях в монокристаллах щелочно-галоидных солей 161
Дискуссия 167
И. Ц. Ляст. К вопросу о релаксационной поляризации кристаллов со структурой рутила и перовскита 170

К. Б. Толпыго. Применение теории колебаний кристаллической решетки с деформируемыми ионами к рассмотрению физических свойств бинарных кубических кристаллов . . . 177
Р. А. Сурис и Б. Н. Финкельштейн. К теории диэлектрической проницаемости анизотропной среды, поляризуемой с конечной скоростью . . . 189
К. Б. Толпыго. Основы теории не вполне полярных кристаллов . . . 192
Ю. Л. Хаит. К вопросу о кинетике ионной проводимости и электрической поляризации конденсированных тел . . . 202
Дискуссия . . . 212
Ф. И. Вергунас и П. Е. Рамазанов. О возможности тепловой поляризации электронов в цинксульфидных кристаллофосфорах . . . 214
О. Стасив. Спектры поглощения дефектов в ионных решетках . . . 220
Э. В. Стауэр и В. П. Изотов. О диэлектрических и оптических свойствах некоторых цинксульфидов . . . 224
Н. П. Калабухов. К вопросу о природе стимулированной люминесценции в кристаллах KCl . . . 229
П. К. Мицкевич и В. Г. Бобыль. Влияние напряженности электрического поля на фотопроводимость жидких органических систем . . . 232
Ю. А. Копылов. Исследование фотопроводимости эфирных растворов . . . 237
Дискуссия . . . 242
А. Н. Губкин и В. С. Сорокин. Пьезоэффект в электретах . . . 246
Л. К. Водопьянов и Г. И. Сканави. Влияние облучения медленными нейтронами на диэлектрические свойства поликристаллических титанатов . . . 253

МАТЕРИАЛЫ X ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ЯДЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

№ 3

Б. С. Джелепов, Р. Б. Иванов, В. Г. Недовесов и Ю. Т. Пузынович. α-Излучение U^{233} . . . 258
С. А. Баранов, Р. М. Полевой, Ю. Ф. Родионов, Г. В. Шишкин и В. М. Шубко. Изучение радиоактивного распада Th^{231} . . . 261
К. Я. Громов, Б. С. Джелепов, А. Г. Дмитриев, В. А. Морозов и К. И. Яковлев. Конверсионные электроны и γ-лучи Tu^{165} . . . 272
А. А. Абдуразаков, К. Я. Громов, Б. С. Джелепов, Ю. В. Норсеев, Г. Я. Умаров и В. Г. Чумин. О 75-минутной активности Yb . . . 278
Н. А. Бонч-Осмоловская, Б. С. Джелепов и О. Е. Крафт. Изучение позитронных спектров нейтронодефицитных изотопов . . . 283
Б. С. Джелепов. Б. А. Емельянов, К. П. Куприянова и Ю. Н. Подкопаев. О β-распаде La^{140} . . . 288
Н. А. Воинова, Б. С. Джелепов и Н. Н. Жуковский. Исследование γ-излучения Ag^{110*} в области энергий 0,2÷2,0 MeV . . . 291
Б. С. Джелепов и Ю. В. Хольнов. γ-Спектр $Eu^{152,154}$ в интервале энергий 245÷÷500 и 1450÷2000 keV . . . 300
Б. С. Джелепов и М. А. Долгобородова. Резонансное рассеяние γ-лучей La^{140} . . 304
Б. С. Джелепов, В. Л. Румянцев, Ю. В. Хольнов и Г. Е. Щукин. γ-Спектр W^{187} 311
В. И. Барановский и Г. М. Городинский. Определение чисел актов распада электронно-захватных препаратов при помощи 4π-сцинтилляционного счетчика 313
Е. П. Григорьев и М. П. Авотина. Сравнение теории неаксиальных ядер с экспериментом . . . 324
Э. Е. Берлович. О некоторых применениях метода совпадений в ядерной спектроскопии . . . 336
Г. Е. Кочаров и М. А. Ямщиков. Ионизационная камера в магнитном поле . . 350
Г. А. Королев и Г. Е. Кочаров. Исследование импульсов, возникающих на сетке ионизационной камеры . . . 357
Л. К. Пекер. Ротационные уровни деформированных нечетно-нечетных ядер 365
Л. К. Пекер. К интерпретации высоких возбужденных уровней W^{182} . . . 369
Л. К. Пекер и Д. А. Варшалович. Магнитные моменты деформированных ядер с $K = {}^1/_2$ . . . 372
А. Г. Берковский и В. Г. Польский. Зависимость усиления фотоэлектронных умножителей от амплитуд импульсов и интервалов времени между ними 377

№ 7

А. А. Башилов, О. В. Ларионов, М. К. Никитин и В. Б. Смирнов. Образование Eu^{145} в реакции глубокого отщепления на Ta . . . 788
Л. В. Грошев, А. М. Демидов, В. Н. Луценко и А. Ф. Малов. Магнитный γ-спектрометр с высокой разрешающей способностью . . . 791

Б. С. Джелепов, И. Ф. Учеваткин и С. А. Шестопалова. О спектре конверсионных электронов нейтроно-дефицитных изотопов лютеция в области энергии 1000 ÷ ÷ 3500 keV 802
А. С. Басина, Б. С. Джелепов и В. А. Чихладзе. Спектр конверсионных электронов $Lu^{167} + Yb^{167}$ 807
А. С. Басина, К. Я. Громов и Б. С. Джелепов. Спектр конверсионных электронов диспрозиевой фракции 811
А. С. Басина и В. А. Морозов. О переходе с энергией 106 keV в ядре Tu^{167} . . . 817
М. А. Бак, К. А. Петржак и Чэнь Тя-мэй. Реакции $(n, 2n)$ и (γ, n) на Au^{197} . . . 818
А. С. Давыдов. Вращательная энергия четно-четных и нечетных атомных ядер 820
Л. В. Грошев, А. М. Демидов и В. Н. Луценко. Спектр γ-лучей из реакции Cl^{35} (n,γ) Cl^{36} 833
Е. П. Григорьев, С. Л. Сахаров и В. О. Сергеев. γ-Спектры изотопов лантановой фракции 839
Е. П. Григорьев, О. В. Ларионов, М. К. Никитин, С. Л. Сахаров и В. О. Сергеев. Определение периодов полураспада Dy^{159}, Ho^{160*}, Tu^{166}, Lu^{173} 841
Е. П. Григорьев, О. В. Ларионов, М. К. Никитин, С. Л. Сахаров и В. О. Сергеев. γ-Спектры изотопов танталовой фракции 845
В. П. Божко, И. И. Залюбовский и А. И. Тутубалин. Измерение среднего времени жизни ядра Lu^{175} в возбужденном состоянии с энергией 113,8 keV . . . 847
Н. А. Воинова, Б. С. Джелепов и Н. Н. Жуковский. γ-Излучение $Zr^{95} + Nb^{95}$ . . 850
Н. А. Воинова, Б. С. Джелепов, Н. Н. Жуковский и Ю. В. Хольнов. γ-Излучение Tb^{160} 852
О. Ф. Немец, Л. С. Салтыков, М. В. Соколов и Ю. В. Цехмистренко. Определение спинов и четностей уровней из неупругого рассеяния и реакций «подхвата» на Be^{9}. 858
Н. И. Заика, О. Ф. Немец и М. А. Церинео. Спины и четности уровней C^{13} 862
Н. И. Заика и О. Ф. Немец. Спины и четности уровней Ti^{47-50} и Sr^{89} 865
О. Ф. Немец и Г. А. Прокопец. Спин уровня Mg^{24} с энергией возбуждения 1,38 MeV 869
Н. И. Заика, О. Ф. Немец и В. С. Прокопенко. Спины и четности уровней Ca^{41} 872
М. В. Пасечник, Н. Н. Пучеров и В. И. Чирко. Угловое распределение протонов при неупругом рассеянии на изотопах хрома и никеля 874
Ю. П. Антуфьев, А. К. Вальтер, В. Ю. Гончар, Е. Г. Копанец, А. Н. Львов и С. П. Цытко. Исследование уровней ядра Cl^{35} 877
А. К. Вальтер, А. С. Дейнеко, П. В. Сорокин и А. Я. Таранов. Упругое рассеяние протонов ядрами Ne^{20} 884
А. П. Ключарев. Упругое рассеяние протонов атомными ядрами 887
А. К. Вальтер, Ю. П. Антуфьев, В. Ю. Гончар, А. Н. Львов, Е. Г. Копанец и С. П. Цытко. Исследование уровней K^{41} при помощи реакции Ar^{40} (p, γ) K^{41} 891
Д. А. Варшалович. Экспериментальные и теоретические коэффициенты смеси состояний и поляризация нуклонов в деформированных ядрах 895
К. А. Коротков и А. М. Черников. Внутреннее тормозное излучение, сопровождающее β-распад P^{32} 899
А. М. Королев. Возбуждение коллективных уровней ядра при реакциях срыва 903
Б. Д. Константинов и В. И. Овчаренко. β-Переходы в слабо деформированных ядрах 912
Ю. Л. Гурин, А. М. Королев и Б. Д. Константинов. Магнитные и квадрупольные моменты слабо деформированных ядер 920
А. С. Дейнеко, А. И. Попов, П. В. Сорокин и А. Я. Таранов. Магнитный спектрометр с двойной фокусировкой 924
А. Д. Бондарь, А. С. Емельянов, А. П. Ключарев, Л. Г. Лишенко, В. Н. Медяник, А. Д. Николайчук и О. Е. Шалаева. Изготовление мишеней из изотопов для ядерных исследований 929
В. Д. Витман, Б. С. Джелепов, А. А. Павлов, С. В. Семенов и С. А. Шестопалова. Определение отношения чисел квантов рентгеновского K- и L-излучения некоторых нейтроно-дефицитных изотопов 934

№ 9

В. А. Любимов. Современные представления о β-распаде 1021
С. А. Баранов, А. Г. Зеленков и В. М. Кулаков. Исследование тонкой структуры α-излучения U^{234} и U^{235} 1035
М. А. Листенгартен. Оже-эффект 1041
В. А. Любимов и А. И. Алиханов. Влияние магнитного поля на резонансное поглощение γ-лучей 1076
В. И. Баранов, К. Я. Громов, Б. С. Джелепов, Зыонг Чонг Бай, Т. В. Малышева, В. А. Морозов, Б. А. Хотин и В. Г. Чумин. Новые изотопы Ir^{184} и Pt^{187} 1079

Н. Г. Зайцева, М. Я. Кузнецова, И. Ю. Левенберг, В. Н. Покровский и В. А. Халкин. О существовании изомеров у Te^{119} 1083

А. А. Воробьев и В. А. Королев. Работа ионизационного α-спектрометра при больших загрузках 1086

А. А. Воробьев, А. П. Комар и В. А. Королев. Изучение α-распада U^{235} на ионизационном α-спектрометре 1092

Ю. А. Александров, Ю. А. Немилов, М. К. Никитин и Ш. Пискорж. Исследование схемы распада Eu^{147} 1099

Б. Далхсурен, И. Ю. Левенберг, А. Н. Мурин, Ю. В. Норсеев, В. П. Покровский и И. А. Ютландов. О цепочке распада $Yb^{164} \rightarrow Tu^{164} \rightarrow Er^{164}$ 1105

Т. В. Малышева, Б. А. Хотин, А. К. Лаврухина, Л. Н. Крюкова и В. В. Муравьева. Исследование новых нейтронодефицитных изотопов платины 1109

А. К. Лаврухина, Г. М. Колесов и Тан Сяо-ен. Нейтронодефицитные изотопы редкоземельных элементов цериевой группы (Продукты расщепления европия протонами с энергией 660 MeV) 1113

Ю. А. Сурков, Г. М. Чернов, А. К. Лаврухина и З. В. Хромченко. Исследование нейтронодефицитных изотопов осмия 1119

В. П. Рудаков. Угловая $\beta - \gamma$-корреляция при распаде La^{140} и Ce^{141} 1124

А. А. Абдуразаков, К. Я. Громов, Б. С. Джелепов и Г. Я. Умаров. Спектр конверсионных электронов диспрозиевой фракции 1126

Е. И. Бирюков, О. И. Григорьев, Б. С. Кузнецов и Н. С. Шиманская. Распад Nb^{140} и Pr^{140} 1135

В. В. Комаров, А. Б. Курепин и А. М. Попова. Возможность применения реакции $(n,\ 2n)$ в ядерной спектроскопии 1145

С. С. Васильев, В. В. Комаров и А. М. Попова. Энергетические состояния ядра Be^8 в реакции распада ядра C^{12} на три α-частицы под действием протонов и нейтронов 1149

В. В. Комаров и А. М. Попова. Об исследовании энергетических распределений продуктов ядерных реакций с вылетом нескольких частиц 1153

Н. Г. Афанасьев. Магнитный спектрометр с двойной фокусировкой 1157

А. Н. Силантьев. Запись импульсов при помощи магнитофона и автоматического самопишущего потенциометра 1165

И. С. Дмитриев, В. С. Николаев, Л. Н. Фатеева и Я. А. Теплова. О величине среднего заряда ионов при прохождении их через вещество 1169

№ 12

В. С. Гвоздев, Л. И. Русинов и Ю. Л. Хазов. Исследование схемы уровней W^{182} 1444

Ю. П. Гангрский, Г. М. Гусинский и И. Х. Лемберг. Исследование схемы распада $Bi^{212} \rightarrow Po^{212}$ при помощи $\alpha - \gamma$- и $\gamma - \gamma$-совпадений 1449

В. В. Тучкевич, В. А. Романов и М. Г. Иодко. Относительные интенсивности конверсионных электронов Lu^{170} и Lu^{172} 1457

М. Г. Иодко, В. А. Романов и В. В. Тучкевич. Относительные интенсивности конверсионных электронов Lu^{169} и Lu^{171} 1465

Д. С. Андреев, К. И. Ерохина и И. Х. Лемберг. Каскадное возбуждение вторых ротационных уровней в разделенных изотопах вольфрама 1470

Д. С. Андреев, А. П. Гринберг, Г. М. Гусинский, К. И. Ерохина и И. Х. Лемберг. Кулоновское возбуждение первых уровней ядер четных изотопов хрома селена и неодима 1474

Д. С. Андреев, К. И. Ерохина и И. Х. Лемберг. Кулоновское возбуждение ядра Ne^{21} 1478

А. А. Константинов, Т. Е. Сазонова и В. В. Перепелкин. Определение коэффициентов флуоресценции L-X-лучей Ga^{71}, Cu^{65} и V^{51} 1480

А. А. Сорокин, А. Бэдеску, М. В. Климентовская, Л. Н. Крюкова, К. П. Митрофанов, В. В. Муравьева, В. Н. Рыбаков, Г. Чандра и В. С. Шпинель. Исследование распада Te^{118} и Te^{119} и схема уровней Sb^{119} 1484

Э. Е. Берлович, В. В. Ильин, А. И. Кисляков, М. К. Никитин и Т. Бэдикэ. Исследование вероятностей радиационных переходов между вращательными уровнями ядер Er^{166} и Tu^{169} 1492

Л. И. Болотин, А. П. Ключарев, Ю. Ф. Кулыгин, Ю. Н. Ранюк, Е. И. Ревуцкий и Н. Я. Руткевич. Взаимодействие ионов углерода с ядрами фотоэмульсии 1502

МАТЕРИАЛЫ IV ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

№ 4

П. Бачковский. Выбор кристаллов для рентгеновской спектроскопии 352

К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский и П. С. Смирнова. Ядерный генератор рентгеновых лучей для флуоресцентного спектрального анализа 354

А. М. Соловьев и В. П. Верцнер. Прибор для рентгеноспектрального микроанализа 362

И. П. Ильин. Универсальный рентгеновский спектрограф для исследования состава в микрообъемах вещества . . . 367

Р. Роттер и М. Клапух. О создании первого автоматического рентгеновского спектрографа в Чехословакии . . . 371

С. А. Дицман. Отражение рентгеновского излучения от изогнутого кристалла при микрофокусном источнике . . . 376

И. Я. Никифоров. Оптимальное исправление рентгеновских спектров на дисперсионное искажение . . . 380

Я. Е. Генкин и И. А. Румянцев. Об учете аппаратурных искажений и ширин внутренних уровней дисперсионной формы в эмиссионных спектрах . . . 384

Н. Д. Борисов и В. В. Немошкаленко. К вопросу определения энергии рентгеновских фотонов и энергии электронных уровней атомов . . . 393

М. А. Блохин и В. П. Саченко. К вопросу о форме энергетических полос твердого тела . . . 397

Р. Л. Баринский и Е. Г. Наджаков. Расчет заряда атомов в молекулах по рентгеновским *K*-спектрам поглощения . . . 407

Е. Г. Наджаков и Р. Л. Баринский. Оценка заряда и типа химической связи осмия в соединениях по L_{III}-спектрам поглощения . . . 415

З. Горак. О происхождении некоторых сателлитов в рентгеновских спектрах 422

А. Т. Шуваев. К вопросу об интерпретации рентгеновских спектров . . . 424

И. Б. Боровский и В. В. Шмидт. Исследование связи между тонкой структурой рентгеновского спектра поглощения и характеристическими потерями энергии электронов . . . 428

М. Малковская. Замечание по поводу индекса ассиметрии линий $K_{\alpha_{1,2}}$ переходных элементов . . . 433

И. А. Овсянникова и И. Б. Боровский. Исследование тонкой структуры рентгеновских *K*-спектров некоторых сульфидов . . . 435

И. Б. Боровский и В. А. Батырев. Природа тонкой структуры основного *K*-края рентгеновского спектра поглощения элементов группы железа . . . 441

Н. Д. Борисов, В. В. Немошкаленко и А. М. Фефер. Влияние концентрации никеля на структуру энергетического спектра электронов железохромистых сплавов . . . 443

С. А. Немнонов. О тонкой структуре основного *K*-края поглощения переходных металлов группы железа, их сплавов и соединений . . . 447

С. А. Немнонов и М. Ф. Сорокина. Исследование основного *K*-края поглощения никеля в сплавах системы никель — алюминий . . . 455

М. И. Корсунский и Я. Е. Генкин. Флуоресцентные *L*-спектры ниобия в соединениях NbB_2, NbC, NbN и в чистом ниобии . . . 461

М. И. Корсунский и Я. Е. Генкин. О соотношении интенсивностей линий L_{β_2}, $L_{\beta_{15}}$ и L_{γ_1} в *L*-серии веществ с незастроенной *N*-оболочкой . . . 465

М. И. Корсунский и Я. Е. Генкин. Флуоресцентная *L*-серия ниобия в некоторых соединениях . . . 470

С. М. Каральник, Л. Г. Николаева и Н. П. Нефедов. Высокотемпературные рентгеноспектральные исследования в инварных сплавах . . . 473

Н. Ф. Лосев. Способ внешнего стандарта в рентгеновском спектральном флуоресцентном анализе . . . 476

МАТЕРИАЛЫ VIII СОВЕЩАНИЯ ПО ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ (МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ)

№ 5

В. Л. Левшин. Вступительное слово . . . 488

В. Л. Ермолаев, И. П. Котляр и К. К. Свиташев. Внутренняя конверсия с флуоресцентного на фосфоресцентный уровень в производных нафталина 492

А. М. Самсон. Свечение вещества с произвольными полосами поглощения и испускания в объемах конечных размеров . . . 496

Б. И. Степанов и А. М. Самсон. Вторичные процессы поглощения и испускания света . . . 502

П. А. Апанасевич. О вероятном методе расчета свойств поглощения и испускания . . . 509

С. О. Мирумянц и Б. С. Непорент. Спектроскопическое исследование передачи колебательной энергии при столкновениях сложных молекул . . . 514

В. П. Клочков. Исследование зависимости взаимодействий между ароматическими молекулами в парах от температуры . . . 516

Н. А. Борисевич и В. А. Толкачев. Температурная зависимость выхода флуоресценции паров сложных молекул . . . 521

П. А. Апанасевич и Г. С. Круглик. Угловое распределение резонансного свечения паров . . . 525

В. П. Грибковский и Б. И. Степанов. О совпадении результатов классической и квантовой теорий взаимодействия света с гармоническим осциллятором 529

Б. И. Степанов и В. П. Грибковский. Нелинейные оптические явления в системе частиц с тремя уровнями энергии 534

К. К. Ребане и О. И. Сильд. Вычисление вероятностей электронно-колебательных переходов для ангармонического осциллятора 539

Н. А. Борисевич и В. В. Грузинский. Электронные спектры паров антрахинонов 545

В. Л. Броуде и В. С Медведев. Люминесценция твердых растворов антрацена 549

М. Т. Шпак и Е. Ф. Шека. Люминесценция кристаллического нафталина, содержащего малые примеси 553

А. Н. Файдыш. Некоторые вопросы люминесценции и фотопроводимости кристаллов антрацена 556

Ш. Д. Хан-Магометова, Н. Д. Жевандров и В. И. Грибков. О влиянии β-облучения на фотолюминесценцию молекулярных кристаллов 561

И. М. Розман. О возможной роли температурного тушения в процессе сцинтилляций органических веществ 567

Л. Г. Пикулик. Влияние температуры на электронные спектры сложных молекул в растворах 572

Прения по докладу 576

Т. М. Вембер и А. С. Черкасов. О влиянии некоторых тушителей флуоресценции на квантовые выходы фотохимических превращений 9-метилантрацена и 9-метил-10-метоксиметилантрацена 577

М. У. Белый и Б. Ф. Рудько. Температурные исследования люминесценции галоидных растворов тяжелых металлов 582

Н. Г. Бахшиев. Диэлектрические эффекты и свойства электронных спектров многоатомных органических молекул в растворах 587

А. С. Черкасов. О влиянии растворителя на спектры флуоресценции ацетилантраценов 591

И. А. Жмырева, В. В. Зелинский, В. П. Колобков, А. С. Кочемировский и И. И. Резникова. Современное состояние вопроса о влиянии растворителя на спектры сложных органических молекул 596

Прения по докладам 598

В. А. Боргман, И. А. Жмырева, В. В. Зелинский и В. П. Колобков. Основные процессы дезактивации возбужденных состояний сложных органических молекул 601

В. В. Зелинский и И. И. Резникова. Влияние структуры на люминесцентные характеристики сложных органических молекул 607

Л. А. Кравцов. Оптические свойства хлорофилла и феофитина при низких температурах 610

Н. П. Иванов. О квантовом выходе люминесценции хлорофилла в различных растворителях 613

Р. В. Ефремова. Об агрегации молекул хлорофилла и хлорофиллида 616

Р. И. Персонов. Спектры поглощения и флуоресценции перилена при низких температурах 620

А. Я. Хесина. Спектроскопия некоторых производных пирена в замороженных растворах 623

№ 6

С. Г. Богомолов, Ф. Д. Пемова и Л. П. Колосова. Последние линии спектра 3,4-бензпирена, растворенного в нормальных углеводородах, при разных температурах 725

Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин и Н. С. Докунихин. Люминесценция растворов тиоиндиго и его двух производных при 77° К 728

Л. Г. Пикулик и А. Н.Севченко. Температурные зависимости квантового выхода флуоресценции некоторых фталимидов в различных растворителях . . . 729

М. Н. Аленцев и Л. А. Пахомычева. К вопросу о связи спектров поглощения и люминесценции сложных молекул 734

А. В. Соловьев. Влияние дополнительной примеси на спектры поглощения и люминесценции примесей в молекулярных кристаллах 737

В. И. Грибков, Н. Д. Жевандров и Ш. Д. Хан-Магометова. Особенности поляризации люминесценции молекулярных кристаллов в разных областях спектра 740

Ю. В. Набойкин, В. К. Доброхотова и В. В. Угланова. Смешанные органические монокристаллы, их люминесценция и сцинтилляционные свойства . . . 744

Л. В. Володько, А. Н. Севченко и Д. С. Умрейко. О соответствии спектров поглощения и люминесценции растворов ураниловых соединений 749

Г. И. Кобышев. Воздействие поверхности адсорбента на люминесценцию иона уранила 752

Е. В Ануфриева и А. Д. Зайцева. Стеклование полимеров и фосфоресценция 755

Б. А. Задорожный и Ю. В. Набойкин. О люминесценции систем с водородными связями 758

Е. А. Божевольнов. О причинах устранения внутренних безызлучательных переходов в органических молекулах при образовании внутрикомплексных соединений с катионами 762

Г. М. Кисляк. О фосфоресценции некоторых растворителей и их влиянии на спектры поглощения органофосфоров 766

Е. Ф. Рязанова, М. С. Фадеева и Т. С. Павлина. Связь спектров поглощения и люминесценции некоторых органических соединений 769

Э. В. Григорян, Л. Т. Кантарджян и С. С. Чиркинян. Исследование люминесценции ионных форм уранила и флуоресцеина 771

С. И. Кубарев. Об электронных спектрах сложных молекул 775

Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова и Н. С. Докунихин. Спектры люминесценции галоидопроизводных антрахинона в замороженных растворах 778

МАТЕРИАЛЫ IX ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

№ 6

Э. Я. Зандберг. Влияние электрического поля на температурный порог появления положительных ионов при поверхностной ионизации атомов . . . 629

Н. В. Татаринова и П. Н. Чистяков. Электронная эмиссия с бариевого холодного катода, возникающая после импульса тока в газе 635

Г. В. Спивак, И. А. Прямкова и Н. Н. Седов. О формировании электроннооптического контраста при наблюдении «полей пятен» на эмиттерах 640

Н. Д. Моргулис и А. Г. Наумовец. Кинетика образования и некоторые свойства адсорбированных на вольфраме пленок кислорода 647

У. А. Арифов и Р. Р. Рахимов. Исследование зависимости ионно-электронной эмиссии от некоторых параметров мишени и бомбардирующих ионов . . 657

У. А. Арифов и Д. А. Ташханова. Вторичная электронная эмиссия при бомбардировке пленок Na ионами Ar 664

П. Гёрлих, Ц. Кек, Х. Краузе, А. Крос, Е. Х. Поль и К. Шлотт. К вопросу об измерении протонных токов 668

Н. Н. Петров. Изучение соударения ионов с поверхностью металлов 673

И. Г. Сиротенко и Г. В. Спивак. Травящее разрушение полупроводников ионной бомбардировкой 679

В. Н. Вапник, Л. Г. Гурвич и Н. В. Зиновьев. К теории рассеяния ионов от поверхности металла 685

В. М. Гусев, М. И. Гусева, В. П. Власенко и Н. П. Елистратов. Исследование взаимодействия быстрых ионов дейтерия с металлами 689

А. И. Крохина и Г. В. Спивак. К вопросу об анизотропии катодного распыления диэлектриков 694

П. Гёрлих и Х. Хора. Влияние поляризации света на эмиссию сложных фотокатодов 698

У. А. Арифов и Х. Х. Хаджимухамедов. К вопросу о нейтрализации быстрых положительных ионов на поверхности металла 705

У. А. Арифов, А. Х. Аюханов и Д. Д. Груич. К вопросу о рассеянии медленных щелочных ионов с поверхности металлов 710

А. Х. Аюханов и Г. И. Исхаков. Применение масс-спектрометров динамического типа для исследования вторичных процессов 715

МАТЕРИАЛЫ I ВСЕСОЮЗНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ И ИОННЫМ СТОЛКНОВЕНИЯМ

№ 8

Л. А. Сена и Г. Ф. Друкарев. I Всесоюзная конференция по электронным и ионным столкновениям 941

Л. А. Вайнштейн и И. И. Собельман. Методы расчета эффективных сечений возбуждения атомов электронами 943

Р. К. Петеркоп. Парциальные сечения возбуждения атома водорода 946

Л. М. Волкова, А. М. Девятов и А. В. Куралова. Эффективные сечения возбуждения некоторых спектральных линий криптона и ксенона 950

И. П. Запесочный и С. М. Кишко. О функциях возбуждения молекул азота и окиси углерода при столкновении с электронами 953

И. П. Богданова. Экспериментальное изучение функций возбуждения спектральных линий атомов 956

В. Е. Яхонтова. Экспериментальное определение эффективных сечений возбуждения линий гелия серии $2^1S - n^1P$ электронным ударом 960

А. М. Бухтеев и Ю. Ф. Быдин. Резонансная перезарядка ионов и атомов щелочных металлов 964

Д. В. Чкуасели, У. Д. Николейшвили и А. И. Гулдамашвили. Резонансная перезарядка положительных ионов щелочных металлов 970

М. В. Гурьев, М. В. Тихомиров и Н. Н. Туницкий. Диссоциация крупных молекул при электронном ударе 975
Г. Ф. Друкарев. Современные методы расчета сечений столкновений атомов 979
Р. М. Кушнир и И. М. Бучма. Дальнейшее исследование резонансной перезарядки положительных ионов цезия 986
М. В. Конюков. О косвенной оценке сечения налипания электронов 989
А. И. Осипов и Е. В. Ступоченко. О передаче энергии при молекулярных столкновениях 992
Е. Е. Никитин и Н. Д. Соколов. Теория термического распада двухатомных молекул 996
В. Л. Тальрозе. Элементарные процессы, происходящие при столкновениях медленных ионов с молекулами 1001
А. Г. Власов, А. А. Воробьев, А. Н. Кислов и Р. П. Мещеряков. Исследование потерь электронов за счет рассеяния на остаточном газе в камере ускорителей 1006
Л. В. Дубовой и О. М. Швец. Методика измерения полных сечений соударений частиц в плотных плазмах 1013

МАТЕРИАЛЫ III СОВЕЩАНИЯ ПО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВУ

№ 10

В. И. Клячкин. К статистической теории сегнето- и антисегнетоэлектриков . . 1176
В. Л. Инденбом. К термодинамической теории сегнетоэлектричества 1180
В. Г. Грановский. К термодинамике твердых растворов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами 1184
Н. Н. Крайник. Внутренние поля, действующие в некоторых сегнето- и антисегнетоэлектрических модельных структурах на основе $BaTiO_3$ 1187
С. П. Соловьев, Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов и В. В. Иванова. Метод расчета внутренних электрических полей в сложных дипольных структурах и его применение к $CaTiO_3$ 1191
А. Г. Лундин, К. С. Александров, Г. М. Михайлов и С. П. Габуда. Исследование некоторых сегнетоэлектриков методом ядерного магнитного резонанса 1195
И. Г. Исмаилзаде. Рентгенографическое исследование структуры некоторых новых сегнетоэлектриков со слоистой структурой 1198
В. П. Константинова, И. М. Сильвестрова, Л. А. Шувалов и В. А. Юрин. Получение и сегнетоэлектрические свойства кристаллов дейтерированного триглицинсульфата 1203
А. С. Сонин, И. С. Желудев и Г. Ф. Добржанский. О сегнетоэлектрических свойствах $NaNO_2$. 1209
И. М. Сильвестрова. К вопросу о приемниках световой радиации, использующих пироэлектрический эффект 1213
Л. А. Шувалов и Ю. С. Лихачева. Затухание колебаний пьезорезонаторов из сегнетоэлектрических монокристаллов 1216
И. С. Желудев. Колебания диэлектрических маятников и поляризация сегнетоэлектриков 1225
В. А. Копцик, Б. А. Струков, А. А. Склянкин и М. Е. Левина. Диэлектрическое и калориметрическое исследование кристаллов сульфата и фторбериллата аммония 1228
В. А. Копцик, Б. А. Струков и И. К. Неведомская. Исследование оптических свойств некоторых сегнетоэлектрических кристаллов 1231
С. В. Богданов, Г. М. Коваленко и А. М. Черепанов. Некоторые физические свойства сегнетоэлектрических монокристаллов твердых растворов $BaTiO_3 - PbTiO_3$, $BaTiO_3 - BaSnO_3$ и $BaTiO_3 - PbTiO_3 - BaSnO_3$ . . . 1234
А. Л. Ходаков и М. Л. Шолохович. Монокристаллы твердых растворов $BaTiO_3 - BaSnO_3$ 1238
М. Л. Шолохович и Е. Г. Фесенко. Получение и структура кристаллов некоторых содержащих свинец сегнетоэлектрических веществ и их твердых растворов 1242
С. В. Богданов и В. А. Рассушин. О полупроводниковых свойствах $BaTiO_3$ 1247
О. П. Крамаров. Получение монокристаллов сегнетоэлектриков из расплавов 1251
Е. В. Синяков и Б. К. Черный. К вопросу об электропроводности титаната бария и некоторых твердых растворов на его основе 1255
В. М. Гуревич и И. С. Рез. Исследование возможности управления электропроводностью сегнетоэлектрического метаниобата свинца путем введения малых добавок 1259
А. В. Чебкасов. Некоторые физические свойства поликристаллического титаната бария, подвергнутого вакуумному обжигу 1261
В. З. Бородин. Влияние одностороннего давления на процессы поляризации в сегнетокерамике 1264
В. А. Исупов, А. П. Аграновская и Н. П. Хучуа. Некоторые физические свойства сегнетоэлектрических феррониобата и ферротанталата свинца 1271

А. И. Аграновская. Физико-химическое исследование образования сегнетоэлектриков сложного состава со структурой типа перовскита 1275

П. С. Михайлов и Б. А. Ротенберг. Электрические свойства некоторых твердых растворов ниобатов и танталатов двухвалентных металлов 1282

Н. А. Андреева, О. А. Грушевская и В. И. Жуковский. Некоторые соображения о путях получения материалов со сглаженной температурной зависимостью диэлектрической проницаемости 1285

М. М. Некрасов и Ю. М. Поплавко. Твердые растворы тройной сегнетоэлектрической системы Ba(Ti, Zr, Sn)O_3 1289

Т. Н. Вербицкая, Л. М. Александрова и Л. С. Синицина. Предварительное сообщение о сегнетокерамике с диэлектрической проницаемостью 80 000÷100 000 1291

В. И. Жуковский, М. П. Дорохова, Н. Е. Заремба, Д. Г. Дыкман и Г. В. Бойс. Данные термографического исследования титаната бария с некоторыми добавками 1294

П. Л. Стрелец, И. А. Серова, Н. Д. Яценко и П. Л. Маркус. Особенности технологии и свойства некоторых керамических сегнетоэлектриков 1296

О. П. Крамаров. Экспресс-метод получения и исследования сегнетокерамики 1300

М. М. Качкачева, А. А. Дрябчук, Л. З. Русаков и Е. Г. Смажевская. Высокотемпературные пьезоэлектрические датчики ускорения 1304

№ 11

А. Ф. Яценко. Температурная зависимость инфракрасных спектров поглощения $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$ 1308

А. Ф. Яценко и Т. П. Попова. Некоторые электрические свойства титаната бария, активированного редкоземельными элементами 1311

А. Ф. Яценко и Л. М. Рабкин. Зондирование кристаллического поля решетки $BaTiO_3$ редкоземельными ионами 1314

В. П. Константинова, И. М. Сильвестрова, Л. А. Шувалов и В. А. Юрин. Получение и некоторые сегнетоэлектрические свойства гидроселенита лития 1318

В. П. Константинова. Границы доменов и сетки ямок травления в кристаллах дейтерированного триглицинсульфата 1324

И. Я. Эйснер. Некоторые электрические характеристики монокристаллов дигидрофосфата аммония 1326

В. А. Юрин. Получение устойчивого монодоменного состояния сегнетоэлектриков 1329

В. А. Юрин, А. С. Баберкин, Э. Н. Корниенко и И. В. Гаврилова. Влияние γ-излучения на сегнетоэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата 1334

И. М. Сильвестрова. Зависимость упругой постоянной s_{33}' кристалла триглицинсульфата от постоянного поля в области точки Кюри 1337

В. М. Гуревич и И. С. Желудев. Сегнетоэлектрические свойства монокристаллов триглицинсульфата в диапазоне частот 0,01—50 Hz 1342

Т. Х. Чормонов. Влияние ультразвука на некоторые физические свойства кристаллов сегнетовой соли 1347

Э. В. Стауэр. Электролюминесценция титаната бария на звуковых частотах 1350

С. В. Богданов. Диэлектрические проницаемости керамических пьезоэлементов из $BaTiO_3$ 1353

В. И. Зайцева, Р. Е. Пасынков, В. И. Позерн и А. М. Эльгард. Диэлектрические свойства поляризованной керамики в сильных переменных электрических полях 1357

Г. А. Велюханова, Р. Е. Пасынков, В. И. Позерн и А. М. Эльгард. Пьезоэлектрические свойства поляризованной керамики в сильных переменных электрических полях 1362

И. И. Козлобаев. Пьезоэлектрический гистерезис в поликристаллическом титанате бария 1366

Б. А. Струков и Н. Д. Гаврилова. К вопросу о пьезоэффекте в варикондах . . 1369

В. М. Петров. О нелинейных свойствах сегнетоэлектриков на СВЧ 1372

М. С. Лурье, Е. И. Васильева и И. В. Игнатьева. Сегнетоэлектрические пленки с прямоугольной петлей гистерезиса 1376

Е. А. Стафийчук и Е. В. Синяков. Электропроводность твердых растворов ниобатов и танталатов Mn, Co и Ni на основе $BaTiO_3$ 1380

Е. В. Синяков и Е. А. Стафийчук. Свойства некоторых твердых растворов типа $BaTiO_3$ — «$A_2B_2O_7$» в сильных электрических полях 1384

В. Я. Фрицберг, Э. Ж. Фрейнденфельд и Я. Я. Кручан. Диэлектрические свойства и структура твердых растворов системы $PbTiO_3$ — $SrTiO_3$ — «$Bi_{2/3}TiO_3$» 1387

В. Д. Комаров и Е. Г. Фесенко. Исследование влияния изоморфного замещения ионов Ti на фазовые превращения в $BaTiO_3$ 1391

Е. Г. Смажевская и Н. А. Подольнер. Некоторые результаты исследования системы $PbO - Nb_2O_5 - Nd_2O_3$ 1394

Е. Г. Смажевская и В. И. Ривкин. К вопросу о влиянии малых концентраций различных элементов на свойства твердого раствора $(Pb_{0,57}, Ba_{0,47})\ Nb_2O_6$ 1398

А. А. Ананьева, М. А. Угрюмова и Б. В. Стрижков. О некоторых аномальных свойствах и химически чистой керамики титаната бария 1401

А. А. Ананьева, Б. В. Стрижков и М. А. Угрюмова. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства химически чистой керамики титаната бария . . . 1405

Л. Н. Камышева. Влияние малых добавок окиси хрома на некоторые диэлектрические и пьезоэлектрические свойства титаната бария 1409

В. И. Москалев и С. С. Орданьян. Исследование влияния малых добавок окислов хрома и висмута на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства поликристаллического титаната бария 1412

Л. А. Шувалов. Некоторые особенности импульсной переполяризации сегнетоэлектрических кристаллов 1416

Е. И. Мамонов и И. С. Желудев. Некоторые специальные свойства сегнетоэлектриков и ферромагнитных тороидов с прямоугольной петлей гистерезиса 1421

Е. И. Мамонов. Принципы и особенности применения сегнетоэлектрических матриц для хранения информации в математических машинах и установках дискретного действия 1426

Е. И. Мамонов и Ю. М. Ковальский. Полупроводниковые узлы автоматического управления записью, считыванием и восстановлением информации на сегнетоэлектрических матрицах 1428

Е. И. Мамонов и В. Г. Ржанов. Прибор для импульсных экспериментальных исследований сегнетоэлектрических матриц с полуавтоматической адресной селекцией 1432

И. С. Желудев. Общее и различное в антисимметрии, магнитной симметрии и полной симметрии 1436

Е. Г. Бронникова, И. М. Ларионов, Н. Д. Милейковская, Е. Г. Смажевская и И. А. Глозман. К вопросу о применении пьезоэлектрической керамики из твердых растворов метаниобатов свинца и бария в широкополосных фильтрующих системах 1440

DATE DUE

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A

3 8198 306 173 269
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO